Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

174. BAND, 2. HEFT

MIT 20 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 2. APRIL 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommen die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 174 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Spacu, P., C. Gheorghiu und El. Antonescu, Über die Bestimmung des Hexathiocyanatochrom(III)-ions. Mit 3 Textabbildungen 81

Spacu, P., und C. Iancu, Colorimetrische Bestimmung von Chinin, Cinchonin, Brucin und Strychnin. Mit 2 Textabbildungen 87

Schulek, E., und A. Endrői-Havas, Beiträge zur gravimetrischen Phosphatbestimmung 90

Řezáč, Z., und J. Dvořák, Über den Einfluß des Vanadiums auf die Calciumemission in der Flamme. Mit 10 Textabbildungen 96

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part XII. Analytical Reactions of Aryloxy Fatty Acids 104

Datta, S. K., Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis. Part XIII. Determination of Thorium and Zirconium with Aryloxy Fatty Acids. With 2 Figures in the Text 109

Ciuhandu, Gh., und M. Rocsin, Eine neue photometrische Methode zur Antimonbestimmung. Mit 2 Textabbildungen 118

Hahn, F. L., Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium: Die Vorteile der inversen Titration 121

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Über die Bestimmung des Hexathiocyanatochrom(III)-ions

Von

P. Spacu, C. Gheorghiu und El. Antonescu

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 20. Juni 1959)

Zur qualitativen und quantitativen (gravimetrischen oder colorimetrischen) Bestimmung organischer stickstoffhaltiger Verbindungen sind als Reagentien verschiedene Komplexverbindungen vorgeschlagen worden, z.B. die Verbindungen $(NH_4)[Cr(NH_3)_2(SCN)_4] \cdot H_2O$; $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$; $K[B(C_6H_5)_4]$ usw.

In Zusammenhang mit Untersuchungen über die Anwendung derartiger Reagentien haben wir auch das Kaliumhexathiocyanatochromat(III), $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\ H_2O$, geprüft und festgestellt, daß es sich zur Bestimmung gewisser Alkaloide[4], zur Bestimmung einiger von Phenthiazin abgeleiteter pharmazeutischer Präparate (Largactil, Phenergan[3]) sowie zur Bestimmung organischer Substanzen eignet, die im Molekül quaternäre Ammoniumgruppen enthalten. Es sind gravimetrische und colorimetrische Verfahren entwickelt worden.

Bei den colorimetrischen Methoden, die in acetonischer Lösung durchgeführt werden, hängt die gemessene Farbe ausschließlich von der Menge des anwesenden $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ions ab und nicht von dem Alkaloid usw., mit dem das Ion zunächst verbunden war. Es handelt sich also letztlich um Bestimmungsmethoden des genannten Ions, die wir wegen des obigen Zusammenhanges jetzt genauer untersucht haben.

Das $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ion besitzt in wäßriger oder acetonischer Lösung ein starkes Absorptionsmaximum bei etwa 574 nm. Im Bereich dieses Maximums folgt die Farbintensität dem Beerschen Gesetz unabhängig vom Lösungsmittel und unabhängig von etwa vorhandenen Elektrolyten oder den angegebenen organischen Substanzen.

Über die colorimetrischen Verfahren hinaus haben wir auch ein gravimetrisches und ein potentiometrisches Verfahren zur Bestimmung des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ions entwickelt. Das gravimetrische Verfahren beruht auf der Fällung und Wägung von $Ag_3[Cr(SCN)_6]$. Die potentiometrische Titration mit $AgNO_3$-Lösung kann in wäßriger, acetonischer oder gemischt wäßrig-acetonischer Lösung ausgeführt werden, ohne daß dabei organische Substanzen der oben erwähnten Art (Alkaloide usw.) stören.

Das Verfahren kann daher auch zur Bestimmung dieser Stoffe verwendet werden, wenn man sie zunächst in Form ihrer in Wasser unlöslichen Verbindungen mit dem $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ion isoliert.

Chrom(III)-ionen lassen sich leicht quantitativ in das Komplexion $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ überführen und in dieser Form colorimetrisch bestimmen. Das Verfahren kann zur Chrombestimmung in Legierungen, Erzen und anderen Materialien dienen.

Experimenteller Teil

Die Verbindung $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ wurde nach den Angaben von Roessler[2] hergestellt.

Gravimetrische Bestimmung des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ions

Arbeitsvorschrift. Man fällt die zu untersuchende Lösung mit überschüssiger Silbernitratlösung[1] in der Wärme, setzt 1 ml Salpetersäure zu und filtriert nach dem Erkalten in einen Porzellanfiltertiegel.

Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, das ein wenig Salpetersäure enthält, und dann zur Wägung als $Ag_3[Cr(SCN)_6]$ entweder im Trockenschrank bei 110° C getrocknet oder nacheinander mit absolutem Alkohol und Äther weitergewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Der Umrechnungsfaktor auf $[Cr(SCN)_6]$ beträgt 0,55315.

Einige Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

$K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ angewandt g	$Ag_3[Cr(SCN)_6]$ gewogen g	$K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ gefunden g	Differenz mg
0,0500	0,0617	0.0503	+0,3
0,0794	0,0977	0,0796	+0,2
0,0329	0,0404	0,0329	±0
0,0795	0,0978	0,0797	+0,2

Trotz der im Allgemeinen recht befriedigenden Analysenergebnisse hat das gravimetrische Verfahren gegenüber den potentiometrischen und colorimetrischen Bestimmungsmethoden ein geringes Interesse.

Potentiometrische $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Bestimmung

Als Meßinstrument haben wir ein Präzisionsionometer der Fa. Lautenschläger verwendet. Indicatorelektrode ist ein Silberfaden, Bezugselektrode eine Normal-Kalomelelektrode. Es wird bei Raumtemperatur unter Verwendung einer 10 ml-Bürette mit $^1/_{100}$-Teilung mit einer 0,05 n $AgNO_3$-Lösung titriert.

Die Bestimmungen können in wäßrigen, acetonischen oder gemischt wäßrig-acetonischen Lösungen im p_H-Bereich 5,5—6,5 ausgeführt werden.

Das Anfangspotential liegt bei 150—200 mV, der Äquivalenzpunkt ist durch ein Maximum in der Potentialänderung dE/dV gekennzeichnet, das in wäßriger Lösung etwa 900 mV, in acetonisch-wäßriger Lösung nur etwa 460—490 mV je 0,1 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung beträgt.

Um die Adsorption der Silberionen zu vermeiden, die zu erhöhten Titrationsergebnissen führen würde, setzen wir den Lösungen $Ba(NO_3)_2$ zu.

Tabelle 2. *100 ml Wasser*

V ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	−188		
3,2	100		
3,3	83		
3,4	77		
3,5	66	220	Max.
3,6	44	930	
3,7	49	230	
3,8	72		
3,9	90		

Gefunden 0,03589 g → 3,650 ml,
eingewogen 0,0358 g → 3,640 ml.

Tabelle 3. *20 ml Wasser + 70 ml Aceton*

V ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	−158		
4,8	105		
5	88		
5,1	80		
5,2	68	400	Max.
5,3	28	460	
5,4	+ 18	140	
5,5	32		
5,6	41		
5,7	49		
5,8	56		

Gefunden 0,05228 g → 5,316 ml,
eingewogen 0,0522 g → 5,308 ml.

Die Tab. 2 und 3 zeigen an 2 Beispielen den Titrationsverlauf, Auszüge aus Titrationsergebnissen sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

$g[Cr(SCN)_6]^{3-}$	angewandt	0,0358	0,0517	0,0525	0,0521	0,0522	0,0524
	gefunden	0,0359	0,05169	0,05249	0,05238	0,05228	0,05263

Spektrophotometrische $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Bestimmung

Absorptionskurven. In Abb. 1a und 1b sind die Absorptionskurven der violetten wäßrigen und acetonischen $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Lösungen wiedergegeben, die wir mit dem Pulfrich-Spektrophotometer aufgenommen haben. Man erkennt, daß beide Lösungen ein Absorptionsmaximum bei etwa 574 nm besitzen.

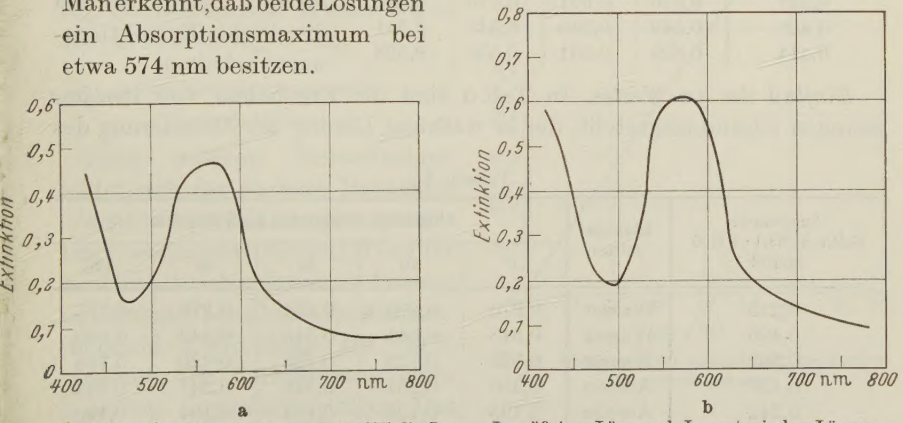
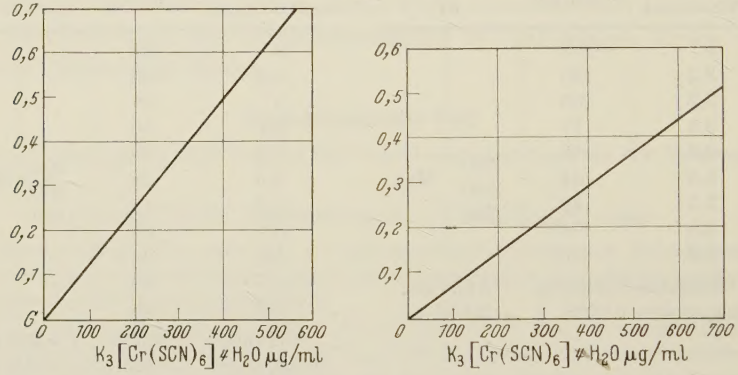


Abb. 1. Extinktionskurve des $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Ions. a In wäßriger Lösung; b In acetonischer Lösung

Eichkurven. Die zur Aufnahme der Eichkurven verwendeten wäßrigen oder acetonischen Lösungen enthielten 200—800 μg $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$

je Milliliter. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur in gedeckten 5 cm-Küvetten gegen Wasser bzw. Aceton als Vergleichsflüssigkeiten durchgeführt. Wie man aus den Abb. 2a und 2b ersieht, ist das Beersche Gesetz in beiden Lösungsmitteln erfüllt.



a b

Abb. 2. Eichkurve zur spektrophotometrischen $[Cr(SCN)_6]^{3-}$-Bestimmung. a In wäßriger Lösung; b In acetonischer Lösung

Einfluß von Fremdstoffen. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß SCN^--Ion in wäßriger Lösung sowie stickstoffhaltige organische Substanzen (Alkaloide usw.) in acetonischer Lösung die Ergebnisse der $[Cr(SCN_6)]^{3-}$-Bestimmung in keiner Weise beeinflussen. In An- oder Abwesenheit der zugesetzten Stoffe werden die gleichen Extinktionswerte erhalten.

Tabelle 5

Angewandt $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ mg/ml	Abgelesene Extinktion für p_H			
	6,1	4,1	3,5	2,6
0,527	0,670	0,671	0,670	0,672
0,428	0,548	0,540	0,545	0,541
0,411	0,529	0,531	0,530	0,528

Einfluß des p_H-Wertes. In Tab. 5 sind die Ergebnisse von Bestimmungen zusammengestellt, die in wäßriger Lösung bei Abänderung des

Tabelle 6

Angewandt $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ mg/ml	Lösungsmittel	Abgelesene Extinktion nach Minuten				
		0	10	30	60	120
0,215	Wasser	0,276	0,270	0,271	0,270	0,275
0,420	Wasser	0,545	0,544	0,545	0,542	0,540
0,561	Wasser	0,722	0,722	0,725	0,720	0,718
0,438	Aceton	0,350	0,351	0,348	0,347	0,343
0,242	Aceton	0,195	0,196	0,194	0,191	0,190

p_H-Wertes im Bereich 2,6—6,1 durchgeführt worden sind. Man sieht, daß die Analysenergebnisse durch die p_H-Änderung nicht beeinflußt werden.

Zeitabhängigkeit der Farbintensität. Um die Beständigkeit der wäßrigen und acetonischen $K_3[Cr(SCN)_6]$-Lösungen zu prüfen, haben wir Farbmessungen unmittelbar nach Auflösung des Salzes ($t = 0$) und dann in

Tabelle 7

Angewandt $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$		Lösungsmittel	Abgelesene Extinktion E in 5 cm-Küvette	Extinktion je cm E/5	Gefunden $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$ Millimole/Liter	Abweichung vom Sollwert %
mg/ml	Millimole/Liter					
0,528	$0,895_3$	Wasser	0,680	0,136	0,912	+1,87
0,418	0,698	Wasser	0,523	0,104	0,708	−1,52
0,252	$0,427_3$	Wasser	0,326	0,065	0,436	−2,03
0,558	0,946	Wasser	0,695	0,139	0,931	+1,59
0,088	$0,150_7$	Wasser	0,110	0,022	$0,147_7$	+1,99
0,438	$0,742_7$	Aceton	0,360	0,072	$0,770_6$	+3,72
0,516	$0,874_7$	Aceton	0,422	0,0844	$0,907_5$	+3,71
0,242	$0,410_3$	Aceton	0,195	0,039	0,419	+2,12
0,432	$0,732_5$	Aceton	0,342	0,0684	$0,735_5$	+0,41
0,2025	$0,343_3$	Aceton	0,160	0,032	$0,344_1$	+0,21

Zeitintervallen bis $t = 120$ min durchgeführt. Wie man aus Tab. 6 erkennt, bleibt die Farbintensität innerhalb dieser Zeit unverändert.

Analysenergebnisse. Tab. 7 enthält die Ergebnisse einer Reihe von Messungen an wäßrigen und acetonischen $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4\,H_2O$-Lösungen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der bei den Eichversuchen ermittelten Extinktionskonstanten K_m. Sie betrugen in Wasser $K_m = 149$, in Aceton $K_m = 93$.

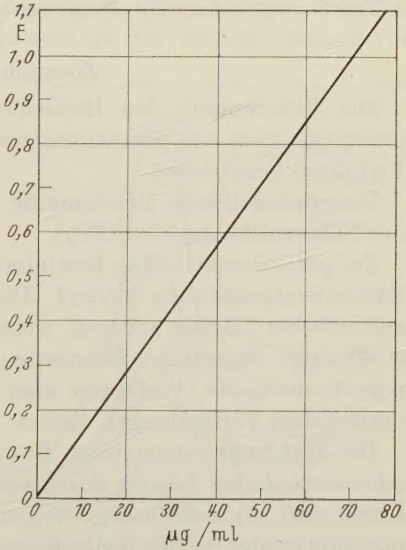


Abb. 3. Eichkurve zur spektrophotometrischen Chrombestimmung

Spektrophotometrische Chrombestimmung

Nach unseren Feststellungen bildet sich der violette Hexathiocyanatochrom(III)-komplex quantitativ, wenn man Chrom(III)-sulfat in schwach schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß von Kaliumrhodanid 1 Std lang auf 80°C erwärmt. Die Farbmessung kann dann wie angegeben erfolgen. Das Verfahren ist einfach und schnell durchzuführen. Es ist auch auf Verbindungen anwendbar, in denen das Chrom ganz oder teilweise an anorganische oder organische Liganden komplex gebunden ist.

Arbeitsvorschrift. Man löst 0,05—0,16 g Chromsulfat in der Wärme in möglichst wenig Wasser, setzt ungefähr 0,15 g Kaliumsulfat zu und säuert mit 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure an. Nach dem Erkalten setzt man je nach der Chrommenge 0,25—0,5 g festes Kaliumrhodanid zu und erhitzt die grüne Lösung 1 Std auf 80° C. Nach dem Erkalten soll die Lösung eine violette Färbung aufweisen. Man bringt die Lösung in einen 500 ml-Meßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion im Pulfrich-Photometer bei etwa 574 nm (Gelbfilter) in 5 cm-Küvetten.

Tabelle 8. *Spektrophotometrische Bestimmung des Chroms*

Chromsulfatlösung mg Cr	Abgelesene Extinktion	Gefundene Chrommenge mg	Abweichung %
0,2253	0,65	0,2249	−0,18
0,1320	0,385	0,1323	+0,23
0,2085	0,61	0,2117	+1,53
0,2032	0,60	0,2072	+1,97
0,1946	0,563	0,1940	−0,31
0,2902	0,83	0,2910	+0,28
0,2509	0,72	0,2513	+0,16
0,2964	0,85	0,2954	−0,34

Die Eichkurve (Abb. 3) wird mit chemisch reinem Chromsulfat (Chromgehalt 22,60%) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt.

Tab. 8 zeigt einige Analysenergebnisse.

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Hexathiocyanatochrom(III)-ions werden ein gravimetrisches, ein potentiometrisches und ein spektrophotometrisches Verfahren beschrieben.

Die gravimetrische Bestimmung beruht auf der Fällung und Wägung des Silbersalzes $Ag_3[Cr(SCN)_6]$.

Zur potentiometrischen Bestimmung wird an einer Silberelektrode mit Silbernitratmaßlösung titriert. Die Titration kann in wäßriger oder acetonischer Lösung erfolgen, wobei anwesendes SCN^--Ion sowie stickstoffhaltige organische Substanzen (Alkaloide usw.) nicht stören. Das potentiometrische Verfahren kann zur indirekten Bestimmung dieser organischen Verbindungen dienen.

Die spektrophotometrische Bestimmung kann ebenfalls in wäßriger oder acetonischer Lösung durchgeführt werden. Auch hier stören SCN^--Ionen und stickstoffhaltige organische Substanzen nicht. Die Farbmessung erfolgt bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (574 nm).

In Lösung befindliches dreiwertiges Chrom geht beim Erhitzen mit Kaliumrhodanid in schwach schwefelsaurer Lösung quantitativ in den Thiocyanatokomplex über und kann in dieser Form spektrophotometrisch bestimmt werden. Das Verfahren ist gleich gut für ionisiertes oder komplex gebundenes Chrom(III) anwendbar.

Literatur

[1] Karantassis, T., u. P. Sakellaridis: C. R. Acad. Sci. **234**, 1055 (1952). — [2] Roessler, F.: Liebigs Ann. Chem. **141**, 169 (1867). — [3] Spacu, P., E. Antonescu u. C. Gheorghiu: Studii Cercetări ştiinţ. **4**, 573 (1958). — [4] Spacu, P., u. C. Iancu: Anal. Univ. C. I. Parhon **20**, 59 (1958).

Prof. Dr. P. Spacu, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität C. I. Parhon, Bukarest, Splaiul Independenţei 89 (Rumänien)

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität „C. I. Parhon", Bukarest (Rumänien)

Colorimetrische Bestimmung von Chinin, Cinchonin, Brucin und Strychnin

Von

Petru Spacu und Cornelia Iancu

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1959)

Viele Reagentien geben mit Alkaloiden intensive Färbungen, die als Grundlagen für colorimetrische Bestimmungen dienen können. Derartige Reagentien sind unter anderem Salpetersäure (für die Bestimmung von Brucin)[7], salpetrige Säure (für Strychnin)[1], Eosin (für Chinin)[4], Ammoniumvanadat (für Strychnin)[6], vor allem aber komplexe Verbindungen wie Silicowolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumtetrajodowismutit[5], Reinecke-Salz[2,3] usw.

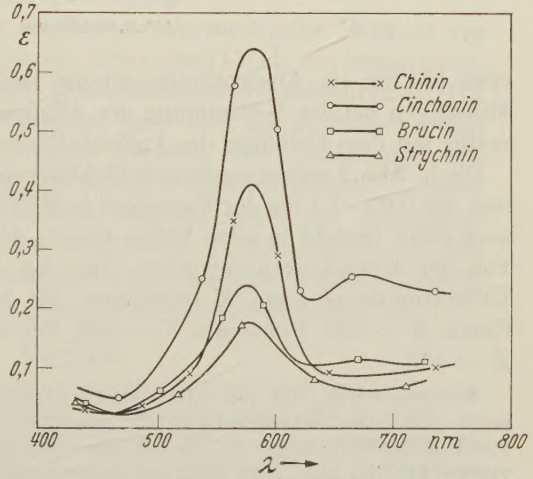


Abb. 1. Absorptionskurven der acetonischen Lösungen der Alkaloidkomplexe

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Komplexverbindungen als Reagentien haben wir die Anwendbarkeit von *Kaliumhexathiocyanatochromat(III)* zur Alkaloidbestimmung geprüft. Das Reagens bildet mit Brucin, Strychnin, Chinin und Cinchonin in stark sauren Lösungen hellviolett gefärbte Verbindungen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton jedoch sehr leicht löslich sind.

Die Verbindungen entsprechen bei Brucin, Chinin und Cinchonin der Zusammensetzung $2[Cr(SCN)_6]H_3 \cdot 3\,Alk$, bei Strychnin der Formel $[Cr(SCN)_6]H_3 \cdot 3\,Alk$ (Alk = Alkaloid).

In Abb. 1 sind die Absorptionskurven der violetten acetonischen Lösungen der Alkaloidkomplexe wiedergegeben, die wir mit dem Pulfrich-Spektralphotometer unter Verwendung der verschiedenen Lichtfilter aufgenommen haben. Alle Messungen beziehen sich auf die gleiche Alkaloidkonzentration. Die 4 Alkaloide stimmen also darin überein, daß ihre Komplexe bei der gleichen Wellenlänge, nämlich bei

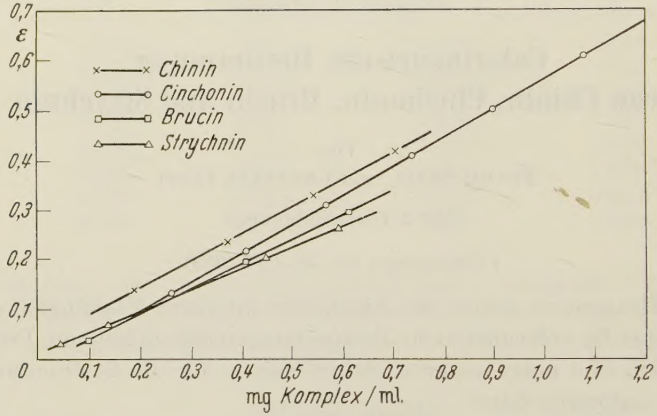


Abb. 2. Eichkurven

etwa 574 nm ein Absorptionsmaximum besitzen. Die photometrischen Messungen bei der Bestimmung der Alkaloide werden demnach zweckmäßig mit dem Gelbfilter des Pulfrich-Photometers durchgeführt.

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Eichkurven sind mit Lösungen gewonnen, die 0,05—1,1 mg der Komplexe je Milliliter Lösung enthielten. Wie man sieht, besteht in allen Fällen lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Komplexkonzentration. Aus den Messungen lassen sich die Extinktionskonstanten K berechnen. Sie haben folgende Werte: für Chinin $K = 220$, Cinchonin $K = 189$, Brucin $K = 191$ und Strychnin $K = 135$.

Arbeitsvorschrift. Man löst 0,005—0,01 g Alkaloid in 25—30 ml Wasser, säuert mit 2—3 ml konz. Salzsäure an und fügt eine frisch bereitete 5%ige wäßrige Lösung von $K_3[Cr(SCN)_6] \cdot 4H_2O$ zu, bis die über dem Niederschlag befindliche Lösung violette Färbung zeigt. Man läßt 5 min stehen, filtriert durch ein Blaubandfilter und wäscht mit dest. Wasser bis zum Ausbleiben der Silbernitratreaktion. Der Niederschlag wird sodann in einem 50 ml-Meßkolben in Aceton gelöst. Man füllt mit Aceton bis zur Marke auf und mißt die Farbe in 5 cm-Küvetten im Pulfrich-Photometer unter Verwendung des Gelbfilters gegen frisch dest. Aceton als Vergleichslösung. Die Messung kann sofort, nach 2 Std, nach 1 Tag oder nach 6 Tagen erfolgen, ohne daß sich irgendwelche Änderungen in den Meßwerten ergeben.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse einiger Bestimmungen zusammengestellt. Die Fehler überschreiten nicht die Fehlergrenze der Apparatur.

Tabelle. *Colorimetrische Bestimmung der Alkaloide*

Nr.	Komplex-Konz. mg/ml	Alkaloid-Konz. mg/ml	ε	Fehler %	Nr.	Komplex-Konz. mg/ml	Alkaloid-Konz. mg/ml	ε	Fehler %
		Brucin		$K = 191$			Chinin		$K = 220$
1	0,513	0,359	0,05	+ 1,6	1	0,702	0,384	0,082	− 5
2	0,462	0,323	0,044	± 0	2	0,369	0,202	0,048	± 0
3	0,204	0,143	0,019	± 0	3	0,347	0,190	0,044	+ 2,5
4	0,103	0,071	0,0088	− 6	4	0,269	0,153	0,036	+ 5
5	0,178	0,125	0,015	− 1,6	5	0,559	0,306	0,066	1,9
6	0,044	0,031	0,004	− 3	6	0,645	0,353	0,076	± 0
7	0,357	0,250	0,035	—	7	0,492	0,269	0,058	± 0
		Strychnin		$K = 135$			Cinchonin		$K = 189$
1	0,389	0,278	0,035	− 2	1	1,140	0,596	0,123	± 0
2	0,311	0,222	0,03	± 0	2	0,718	0,376	0,080	+ 2,9
3	0,155	0,111	0,014	− 6	3	0,576	0,298	0,064	± 0
4	0,077	0,055	0,008	+ 5	4	0,455	0,238	0,050	± 0
5	0,272	0,194	0,025	− 2	5	0,225	0,118	0,023	+ 2,5
6	0,039	0,027	0,004	+ 0,7	6	0,928	0,476	0,103	± 0
7	0,234	0,167	0,022	− 5,9	7	0,535	0,280	0,060	± 0

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Brucin, Strychnin, Chinin und Cinchonin beschrieben, die darauf beruht, daß mit Kaliumhexathiocyanatochromat(III), $[Cr(SCN)_6]K_3$, komplexe Verbindungen entstehen, die in Wasser unlöslich, in Aceton hingegen mit violetter Färbung leicht löslich sind. Die acetonischen Lösungen können mit einem Pulfrich-Spektrophotometer mit Gelbfilter colorimetriert werden. Das Maximum der Absorption liegt bei 574 nm. Die Extinktion zeigt keine Veränderungen mit der Zeit. Für die Extinktionskonstanten sind folgende Werte ermittelt worden: Chinin 220, Brucin 191, Cinchonin 189 und Strychnin 135.

Literatur

[1] Bedel, Ch.: Ann. pharmac. franç. **1**, 104 (1943). — [2] Duquenois, P., u. M. Faller: Bull. Soc. chim. France [5], **6**, 998 (1939); vgl. diese Z. **125**, 54 (1943). — [3] Karmazín, M., u. J. Böswart: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **95**, 10 (1956); vgl. diese Z. **154**, 457 (1957). — [4] Prudhomme, M. R. O.: J. Pharmac. Chim. (9) **1**, 132 (1940). — [5] Rojahn, C. A., u. R. Seifert: Arch. Pharm., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **268**, 499 (1930); vgl. diese Z. **91**, 156 (1933). — [6] Scandola, E.: Extr. aus Boll. Soc. med.-chir. Pavia **16**, 12 (1910). — [7] Wöber, A.: Z. angew. Chem. **31**, 124 (1918); vgl. diese Z. **62**, 256 (1923).

Prof. Dr. P. Spacu, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität C. I. Parhon, Bukarest, Splaiul Independenţei 89 (Rumänien)

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der L. Eötvös-Universität Budapest

Beiträge zur gravimetrischen Phosphatbestimmung

Von
E. Schulek und A. Endröi-Havas

(Eingegangen am 15. Oktober 1959)

Eine wichtige Forderung, die man an ein analytisches Bestimmungsverfahren stellen muß, ist die möglichst genaue Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. L. W. Winkler[3] hat in umfangreichen Untersuchungen die optimalen Bedingungen für die Durchführung zahlreicher gravimetrischer Bestimmungen festzustellen gesucht und Korrektionszahlen für die Auswertung der Ergebnisse angegeben. Die Korrektionszahlen der Winklerschen Verfahren sind in der überwiegenden Mehrzahl vom Gewicht der zur Wägung kommenden Niederschläge abhängig. Sie sind jedoch keine linearen Funktionen der Niederschlagsgewichte, ein Umstand, der darauf hindeutet, daß bei der Abscheidung der Niederschläge Nebenreaktionen verschiedener Art eine Rolle spielen können.

Wir haben uns vorgenommen, für verschiedene gravimetrische Bestimmungsverfahren die Umstände der Niederschlagsabscheidung vom Standpunkt des Verlaufs der Reaktionen zu untersuchen, und zwar so, daß die abgeschiedenen Niederschläge genau analysiert und insbesondere auch auf den Gehalt an den zu erwartenden Verunreinigungen genau geprüft werden sollen.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die gravimetrische Bestimmung des Phosphations als Magnesiumammoniumphosphat in reinen KH_2PO_4-Lösungen und in solchen, die neben Phosphat noch Calcium, Kalium, Natrium, Eisen oder Aluminium enthalten, was z.B. für die Analyse von Phosphatmineralien von Bedeutung ist.

Die Untersuchungen zeigen, daß der aus reiner KH_2PO_4-Lösung nach der Arbeitsvorschrift von L. W. Winkler[3] abgeschiedene und nach dem Trocknen bei Raumtemperatur gewogene Niederschlag sehr genau der Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ entspricht. In der Lösung vorhandene Alkalimetalle verunreinigen den Niederschlag nur wenig (Kalium stärker als Natrium). 1 mg Eisen verursacht noch keinen wesentlichen Fehler, wenn man es mit ÄDTA maskiert oder/und mit Ascorbinsäure reduziert. Für die Bestimmung von Phosphat neben Calcium ist das von F. Huditz u. H. Flaschka[1] beschriebene Verfahren gut anwendbar, das auf der Maskierung des Calciums mit ÄDTA beruht. Nach unseren Versuchen muß aber jeder zur Calciumbindung

nicht erforderliche ÄDTA-Überschuß sorgfältig vermieden werden. Die Analysenergebnisse stimmen dann mit den nach dem Molybdatverfahren von WINKLER-WOY[3] erhaltenen Zahlen sehr gut überein.

Im ganzen ergibt sich, daß die Abweichungen zwischen dem berechneten und tatsächlichen Gewicht der Niederschläge in reinen und Ca-haltigen Phosphatlösungen etwa 0,5% relativ betragen. Wir halten daher die Anwendung der Winklerschen Korrektionen — die in Abhängigkeit vom Gewicht des Niederschlages zwischen 0,2 und 6% variieren — nicht für notwendig, vorausgesetzt, daß man ungefähr mit den in dieser Abhandlung vorgesehenen Niederschlagsmengen arbeitet und sich mit einem relativen Durchschnittsfehler von 0,5% zufrieden gibt. Es sollen weitere Versuche angestellt werden, um die Reproduzierbarkeit der Phosphatanalysen noch weiter zu verbessern.

Experimenteller Teil

Die zu der Mehrzahl der Versuche verwendete *Phosphatstammlösung* war eine Lösung von umkristallisiertem, analytisch reinem KH_2PO_4, dessen Phosphatgehalt durch Verglühen zu KPO_3 kontrolliert worden war. Zu den einzelnen Bestimmungen wurden genau gemessene Teile der Lösung entnommen.

Phosphatbestimmung in reinen KH_2PO_4-Lösungen

Die *Phosphatbestimmung* erfolgte unter genauer Einhaltung der Vorschrift von L. W. WINKLER[3]. In 100 ml der zu untersuchenden Lösung wurden 2,5 g NH_4Cl gelöst, die Lösung wurde zum Sieden erhitzt, mit 10 ml 10%iger NH_4OH-Lösung versetzt, worauf man zuerst 0,5 ml Magnesiamixtur (5 g $MgSO_4$ + 10 g NH_4Cl in 100 ml Lösung), sodann nach Erscheinen des Niederschlages weitere 9,5 ml dieser Lösung in dünnem Strahl zufließen ließ. Der Niederschlag wurde nach kurzer Zeit kristallin. Nach 24stündigem Stehen wurde durch einen mit einer porösen Filterplatte versehenen Schulek-Winklerschen Kelchtrichter[2] filtriert, der gesammelte Niederschlag mit 50 ml 1%igem Ammoniak gewaschen, scharf abgesaugt, sodann mit einem kleinen Glasstab aufgerührt und das anhaftende Wasser mit 3mal 5 ml 96%igem Alkohol verdrängt bzw. ausgewaschen. Um den Alkohol verdunsten zu lassen, wurde 20 min ein starker Luftstrom durch den Niederschlag gesaugt. Hierauf wurde der Niederschlag gewogen. Die Verwendung eines mit Calciumchlorid beschickten Trocknungsturmes[2,3] erübrigt sich, wenn die Durchsaugzeit genau eingehalten wird und die relative Luftfeuchtigkeit nicht unter 50% sinkt.

Analyse des Magnesiumammoniumphosphatniederschlages. Zur Sicherstellung der Zusammensetzung des Niederschlages wurden folgende Bestimmungen durchgeführt: 1. Genau gewogene Mengen des Niederschlages wurden im Platintiegel verglüht und als $Mg_2P_2O_7$ gewogen. — 2. Zur Ammoniakbestimmung wurden weitere Einwaagen des Niederschlages im Kjeldahl-Apparat mit überschüssiger Alkalilauge versetzt und in vorgelegte 0,1 n Schwefelsäure destilliert. Der Säureüberschuß wurde in üblicher Weise zurücktitriert. — 3. Die Bestimmung des Magnesiumgehaltes geschah komplexometrisch. Die Einwaagen wurden in Salzsäure gelöst und zum Reaktionsgemisch wurde ÄDTA-Lösung

in bekannter überschüssiger Menge zugegeben. Nach Einstellen auf p_H 10 wurde unter Verwendung von mit KNO_3 im Verhältnis 1 : 200 verdünntem Eriochromschwarz T als Indicator mit 0,1 n Magnesiumsulfatlösung bis zum Farbumschlag auf Rot titriert. Die ÄDTA-Lösung wurde vorher mit einer $MgSO_4$-Lösung bekannter Konzentration kontrolliert, die durch Auflösen sorgfältig ausgewählter, nicht verwitterter $MgSO_4 \cdot 7H_2O$-Kristalle hergestellt worden war.

Tabelle 1. *Analyse des $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlages*

Analysenmethode	Einwaage g Niederschlag	Gefunden	Berechnet	% Abweichung Einzelwerte	% Abweichung Mittelwerte
Überführung in $Mg_2P_2O_7$	0,1196	0,0548 g $Mg_2P_2O_7$	0,05 g $Mg_2P_2O_7$	+ 1,0	+ 0,6
	0,1158	0,0528 g $Mg_2P_2O_7$	0,05 g $Mg_2P_2O_7$	+ 0,5	
	0,1966	0,0896 g $Mg_2P_2O_7$	0,09 g $Mg_2P_2O_7$	+ 0,4	
NH_3-Bestimmung	0,1758	6,99% NH_3	6,94% NH_3	+ 0,7	+ 0,4
	0,1298	7,01% NH_3		+ 1,0	
	0,1586	6,99% NH_3		+ 0,7	
	0,2042	6,90% NH_3		− 0,5	
Mg-Bestimmung	0,1426	9,96% Mg	9,91% Mg	+ 0,5	+ 0,4
	0,1072	9,95% Mg		+ 0,4	
	0,1624	9,90% Mg		− 0,1	
	0,1840	9,95% Mg		+ 0,4	

Tabelle 2

Analyse des durch Glühen von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ erhaltenen Pyrophosphates ($Mg_2P_2O_7$)

Analysenmethode	Einwaage g	Gefunden	Berechnet	% Abweichung Einzelwerte	% Abweichung Mittelwerte
P_2O_5-Bestimmung	0,2084	0,06010 g P_2O_5	0,06027 g P_2O_5	− 0,3	− 0,3
	0,2918	0,08427 g P_2O_5	0,08439 g P_2O_5	− 0,1	
	0,1052	0,03031 g P_2O_5	0,03042 g P_2O_5	− 0,4	
Mg-Bestimmung	0,0628	10,96% Mg	10,92% Mg	+ 0,4	+ 0,3
	0,0544	10,88% Mg		− 0,4	
	0,0560	10,96% Mg		+ 0,4	
	0,0716	10,94% Mg		+ 0,2	

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Analysenzahlen befriedigend mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Der Niederschlag besitzt demnach die angenommene Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Analyse des durch Glühen erhaltenen Pyrophosphats. Um uns zu überzeugen, inwieweit das aus dem Magnesiumammoniumphosphat durch Glühen erhaltene Pyrophosphat formelrichtig ist, bestimmten wir 1. den

Phosphatgehalt durch alkalischen Aufschluß und Anwendung der obigen Fällungsmethode auf die erhaltene Lösung, 2. den Magnesiumgehalt durch komplexometrische Titration der salzsauren Lösung des Pyrophosphates.

Die in Tab. 2 zusammengestellten Analysenergebnisse zeigen, daß dem Pyrophosphat sehr genau die Zusammensetzung $Mg_2P_2O_7$ zukommt.

Phosphatbestimmung in Anwesenheit von Fremdionen

Bestimmung in calciumhaltigen Lösungen. Zur Überprüfung der von F. Huditz u. H. Flaschka[1] angegebenen Methode versetzten wir genau gemessene Mengen der KH_2PO_4-Stammlösung mit einer Calciumionen

Tabelle 3. *Phosphatbestimmung in calciumhaltigen Lösungen*

	g P_2O_5		% Abweichung	
	angewandt	gefunden	Einzelwerte	Mittelwerte
A	0,05240	0,05321	+ 1,5	
	0,05252	0,05310	+ 1,1	
	0,05240	0,05333	+ 1,7	+ 1,5
	0,05246	0,05321	+ 1,4	
	0,05246	0,05310	+ 1,2	
B		0,05263	+ 0,4	
		0,05275	+ 0,5	
	0,05243	0,05258	+ 0,3	+ 0,4
		0,05263	+ 0,4	
		0,05263	+ 0,4	
		0,05269	+ 0,5	

A In Anwesenheit eines ÄDTA-Überschusses.
B In Anwesenheit der dem Calcium genau äquivalenten ÄDTA-Menge.

enthaltenden Lösung (und zwar zuerst mit weniger als dem Äquivalentgewicht des Phosphats entsprochen hätte, später in äquivalenten Mengen) und sorgten durch Ansäuern dafür, daß sich aus dem Reaktionsgemisch kein Niederschlag abschied. Dieser Lösung wurde nun in überschüssiger Menge ÄDTA-Lösung zugegeben und hierauf das Phosphat unter Anwendung der bereits beschriebenen Methode nach Winkler gefällt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 unter A zusammengestellt. Man erhält demnach bei dieser Arbeitsweise stets zu hohe Phosphatwerte mit einem Durchschnittsfehler von etwa + 1,5%. Zur Erklärung dieser Tatsache nehmen wir an, daß sich aus dem ÄDTA-Überschuß und den als Fällungsmittel benutzten Magnesiumionen Magnesiumkomplexonat bildet, welches vom abgeschiedenen $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ adsorptiv gebunden wird. Um dies zu beweisen, verglühten wir den $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlag; dabei hinterblieb tatsächlich ein höheres Phosphatgewicht als dem eingewogenen Niederschlag bei Zugrundelegung der Formel $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ entsprochen hätte. Der Magnesiumgehalt

des Pyrophosphats lieferte komplexometrisch bestimmt ebenfalls zu hohe Werte. Bei der komplexometrischen Titration des nicht geglühten $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlages ergaben sich dagegen für den Magnesiumgehalt genau der Formel entsprechende Werte, ein Umstand, der ebenfalls darauf deutet, daß das Magnesium-Plus im Niederschlag als Mg-Komplexonat vorliegt. Wir zogen auf Grund dieser Ergebnisse den Schluß, daß zur Verhinderung der Abscheidung des Calciums jeder Überschuß an ÄDTA-Lösung vermieden werden muß. Wir titrieren also zunächst den Ca-Gehalt der zu untersuchenden Phosphatlösung sehr sorgfältig komplexometrisch und fällen dann das Phosphat aus einer Lösung, der eine dem Calciumgehalt genau äquivalente Menge ÄDTA zugefügt wird. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 unter B zusammengestellt. Die relativen Analysenfehler übersteigen nun nicht die Grenze von etwa 0,5%, was für die meisten Untersuchungen durchaus tragbar ist.

Tabelle 4. *Analyse von $CaHPO_4$-Lösung*

Gewicht (g) des $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlages erhalten nach der	
Winkler-Woy-Methode	ÄDTA-Methode
0,1440	0,1444
0,1448	0,1450
0,1446	0,1446
0,1448	0,1444
0,1446	0,1446

Durch Emissions-Spektralanalyse stellten wir fest, daß der Ca-Gehalt der Niederschläge unter 0,1% liegt. Die Arbeitsweise bei der Phosphatfällung wird in Anwesenheit des Calciums zweckmäßig so abgeändert, daß die Magnesiamixtur der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit von vornherein tropfenweise zugegeben wird. Der zunächst flockige Niederschlag wird unter diesen Umständen rasch kristallin. Zur vollständigen Abscheidung des Niederschlages sind 40 Std unumgänglich notwendig.

Tab. 4 zeigt, daß die in einer $CaHPO_4$-Lösung nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Zahlen mit den Ergebnissen der Bestimmung nach dem Molybdatverfahren von Winkler-Woy sehr gut übereinstimmen. Die Durchschnittswerte beider Methoden weichen um weniger als 0,1% voneinander ab.

Arbeitsvorschrift für die Phosphatbestimmung in Ca-haltigen Lösungen. Zur Ca-Bestimmung versetzt man die zu untersuchende saure Lösung mit einer bekannten überschüssigen Menge ÄDTA-Maßlösung, stellt auf p_H 10 ein und titriert den ÄDTA-Überschuß mit 0,1 m $MgSO_4$-Lösung unter Verwendung von Eriochromschwarz T als Indicator zurück.

Zu einem weiteren aliquoten Teil der Lösung gibt man nun die dem Calcium genau äquivalente Menge ÄDTA-Maßlösung und fällt das Phosphat aus einem Gesamtvolumen von 100 ml nach S. 91. Die vorgeschriebene Menge Magnesiamixtur wird der zum Sieden erhitzten Lösung tropfenweise zugegeben. Der abgeschiedene Niederschlag wird nach 40stündigem Stehen filtriert und zur Wägung wie S. 91 angegeben weiter behandelt.

Der Niederschlag kann nach dem Waschen auch in Salzsäure gelöst werden. In der Lösung kann das Magnesium komplexometrisch titriert und aus dem Ergebnis der Phosphatgehalt berechnet werden.

Kalium- und natriumhaltige Lösungen. L. W. Winkler hat in einer seiner Arbeiten[3] die Ansicht vertreten, daß der in Gegenwart von viel K- und Na-Ionen abgeschiedene $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlag an Stelle des NH_4-Radikals K bzw. Na enthalten könne, was sich dann bei der Umwandlung in Pyrophosphat als Gewichtsplus äußere. Zur Überprüfung fällten wir das Phosphat aus der KH_2PO_4-Stammlösung in Gegenwart von viel (2 g/100 ml) KCl bzw. NaCl und unterzogen den Niederschlag einer flammenphotometrischen Analyse. Dabei konnte festgestellt werden, daß der Kaliumgehalt des so gefällten Niederschlages 0,3%, der Natriumgehalt 0,04% betrug; eine störende Wirkung geringerer K- bzw. Na-Mengen ließ sich nicht nachweisen.

Wirkung eines Eisen- oder Aluminiumgehaltes. Die Versuche zeigten, daß die störende Wirkung kleiner Mengen dieser Ionen durch ÄDTA behoben werden kann, größere Eisenmengen wirkten aber auch nach ÄDTA-Zusatz störend. Es gelang auch nicht, größere Eisenmengen durch Reduktion mit Ascorbinsäure zu Fe^{II} unschädlich zu machen. Der Gesamtgehalt der Probe an Eisen und Aluminium darf jedenfalls nicht mehr als 1% betragen. Versetzten wir nämlich Phosphationen enthaltende Lösungen, deren Phosphatgehalt etwa 0,10 g $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ äquivalent war, mit 0,05, 0,02 bzw. 0,01 g Eisenalaun, fanden wir im Niederschlag regelmäßig 0,52, 0,25 und 0,12% Eisen.

Phosphatbestimmung in Mineralien und Düngemitteln

Wir wandten das beschriebene Verfahren auf die Bestimmung des Phosphatgehaltes in einer Probe Colaphosphat und in zwei Apatitproben an. Das Colaphosphat enthielt 0,11% Eisen und 0,69% Aluminimum, die beiden Apatitproben waren frei von diesen Metallen. Der aus dem Colaphosphat nach der oben beschriebenen Methode gefällte $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$-Niederschlag enthielt 0,01% Eisen, weniger als 0,1% Calcium und weniger als 0,03% Aluminium.

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Bestimmung von Phosphat in Gegenwart von K, Na, Fe und Al, besonders aber von Ca. Es wurde festgestellt, daß die Abscheidung des Phosphats mit Magnesiamixtur bei Einhaltung der durch L. W. Winkler angegebenen Bedingungen selbst durch verhältnismäßig große Mengen von Na- und K-Ionen nicht gestört wird. Die störende Wirkung des Eisens und Aluminiums, deren gemeinsame Menge 1% nicht übersteigen darf, kann durch Anwendung von ÄDTA behoben werden. Es wird eine Vorschrift zur Bestimmung des Phosphats neben Calcium bei Maskierung des Calciums mit ÄDTA angegeben, so daß sich die beschwerliche Trennung in Form der Phosphormolybdate erübrigt. Das Calcium wird vorher durch direkte komplexometrische Titration bestimmt.

Literatur

[1] Huditz, F., u. H. Flaschka: diese Z. **135**, 333 (1952). — [2] Schulek, E., u. I. Boldizsár: diese Z. **120**, 410 (1941). — [3] Winkler, L. W.: Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium, Stuttgart: Verlag Enke.

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII., Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

Aus dem Forschungsinstitut für anorganische Chemie, Ústí nad Labem, ČSR

Über den Einfluß des Vanadiums auf die Calciumemission in der Flamme

Von

Zdeněk Řezáč und Josef Dvořák

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. Oktober 1959)

Im Verlauf von Untersuchungen, deren Ziel die Ausarbeitung einer Methode zur Bestimmung von Calcium in vanadiumhaltigen Proben war, stellten wir fest, daß die Lichtemisson des Calciums stark durch die Anwesenheit von Vanadium beeinflußt wird. Da diese Erscheinung in der Literatur kaum erwähnt ist, haben wir uns mit derselben eingehender beschäftigt. Das analoge Verhalten von Aluminium[10], Phosphat[5], Sulfat[11] und Dichromat[2] ist bekannt. Die Unterdrückung der Calciumemission durch Phosphate wurde schon von Gouy[5] beobachtet. Seitdem haben sich mehrere Autoren[4,7,8,13], darunter besonders Schuhknecht u. Schinkel[12] mit dieser Erscheinung befaßt. Alkemade u. Voorhuis[1] erklären das Verhalten der Phosphate durch die Bildung einer Verbindung von Calcium und Phosphor, die aus den Partikelchen des Aerosols nach Eintritt in die Flamme entsteht. Die Tatsache, daß sich die Emissionintensität in der Richtung zur Flammenspitze erhöht, wird dadurch erklärt, daß die Verdampfung der festen oder flüssigen Partikelchen, die aus dem Aerosol entstanden sind, mit deren Verweilzeit in der Flamme wächst. Das Verhalten von Aluminium unterscheidet sich von dem der Phosphate dadurch, daß die Calciumemission in Gegenwart von Aluminium praktisch von der Lage im Flammenkegel unabhängig ist. Dieses unterschiedliche Verhalten wird auf bedeutend höhere Flüchtigkeit der entstehenden Phosphoroxyde im Vergleich zum Aluminiumoxyd zurückgeführt.

Mehrere Autoren haben sich um die Ausschaltung der verschiedenen Einflüsse bemüht. So gelingt nach Knutson[6] eine teilweise Elimination des Phosphateinflusses durch Magnesium. Yofé u. Finkelstein[14]

erreichen eine fast vollkommene Unterdrückung der Phosphat- und Sulfatbeeinflussung durch Lanthan oder Eisen. Nach unseren Feststellungen eignet sich Lanthan auch zur Unterdrückung des Aluminiumeinflusses.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Beeinflussung der Calciumemission durch Vanadium, vergleichen den Einfluß von Vanadium mit dem der übrigen Anionen und befassen uns auch mit der Ausschaltung dieses Einflusses, die besonders bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Calcium in vanadiumhaltigen Materialien von Wichtigkeit ist.

Experimenteller Teil

Als Vanadiumgrundlösung diente eine Ammoniummetavanadatlösung, die in 1 ml 1 mg Vanadium enthält. Die Calcium-Standardlösungen wurden durch die Auflösung von Calciumcarbonat in Salzsäure oder Salpetersäure so hergestellt, daß ihre Konzentration 1 mg Ca je 1 ml Lösung betrug. Die aus einem Präparat der Firma „Lachema" bereitete Lanthannitratlösung enthielt 5 mg Lanthan je Milliliter. Die Lösung von Hydroxylaminhydrochlorid war 10%ig. Alle Chemikalien waren von reinster Handelsqualität (p.a.).

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Flammenphotometers der Firma Zeiß, Modell III, vorgenommen, unter Anwendung des Interferenzfilters IF 625 mit folgender Charakteristik: λ max. 629, D max. 29,7%, Hw. B. 9,8. Die Flamme war eine Acetylen-Luftflamme (Acetylendruck 67 mm WS, Luftdruck 0,4 atü). Die in den Abbildungen als Galvanometerausschläge angegebenen Resultate sind jeweils Mittelwerte aus mehreren Messungen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Beeinflussung der Calciumemission durch Vanadium

In Abb. 1 ist die Herabsetzung der Intensität der Calciumemission in Abhängigkeit vom Vanadiumgehalt dargestellt. Die Versuche sind teils mit salzsauren, teils mit salpetersauren chloridfreien Vanadatlösungen ausgeführt. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen stimmen vollständig überein. Wie ersichtlich, fällt die Intensität mit steigendem Vanadiumgehalt bis zu einem bestimmten Punkte sehr schnell und fast linear. Die weitere Erhöhung der Vanadiumkonzentration verursacht nur noch eine ganz unbedeutende Verminderung der Lichtintensität. Abb. 2 enthält die der Literatur[9] entnommenen Kurven für Phosphor und Aluminium. Man erkennt, daß das Verhalten des Vanadiums zwischen dem des Phosphors und des Aluminiums liegt, mehr aber dem des Phosphors ähnelt. Der erste Teil der Kurve verläuft wie beim Phosphor, der zweite (nach Erreichung des Knickpunktes) zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Kurve für Aluminium. Diese Mittelstellung des Vanadiums, ist, wie später gezeigt wird, von Temperatur abhängig. Das bestätigen auch die Messungen der Intensität der Calciumemission, die in verschiedenen Höhen der Flamme vorgenommen worden sind. Abb. 3 zeigt die Emissionsintensität in Abhängigkeit von der Brennerhöhe, die als die Entfernung

des oberen Endes des Brenners von der Eintrittsöffnung des Photometers in Millimeter angegeben ist. Wie ersichtlich, steigt die Intensität der Calciumemission in den oberen Flammenschichten. Im Gegensatz zum

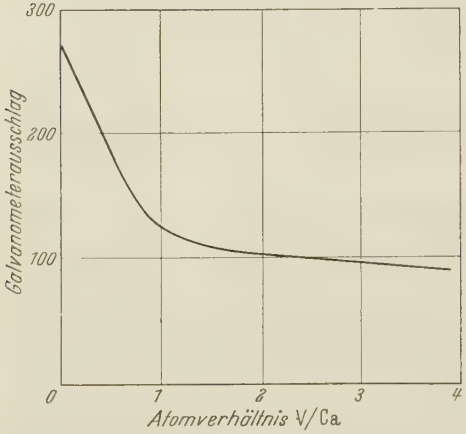


Abb. 1. Einfluß des Vanadiums auf die Intensität der Calciumemission

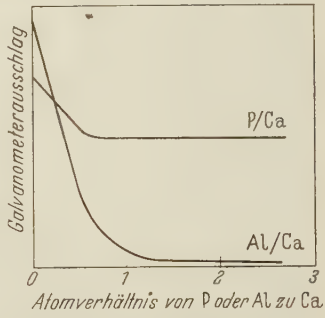


Abb. 2. Einfluß des Phosphors und Aluminiums auf die Intensität der Calciumemission

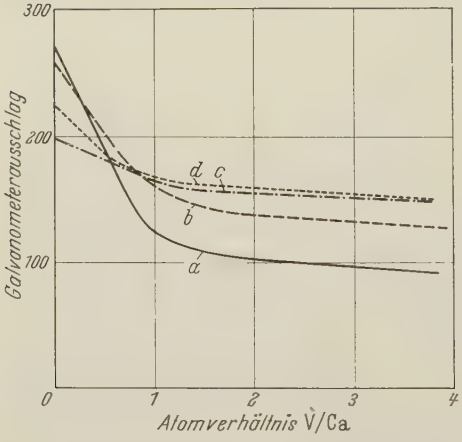


Abb. 3. Einfluß von Vanadium auf die Intensität der Calciumemission in verschiedenen Höhen der Flamme. Höhe des Brenners über der Normalstellung: *a* 0 mm; *b* 11 mm; *c* 23 mm; *d* 31 mm

Phosphor[1] läßt sich aber auf diese Weise keine vollkommene Ausschaltung des Vanadiumeinflusses erzielen. Der Aluminiumeinfluß ist wie S. 96 angegeben von der Lage im Flammenkegel praktisch unabhängig. Diese Tatsachen lassen sich aus den Kochpunkten (bzw. Zersetzungspunkten) der Oxyde der drei Elemente erklären. Die Oxyde P_2O_5, V_2O_5, Al_2O_3 haben nämlich die Koch-(Zersetzungs-)punkte 347°C, 1750°C bzw. 2250°C[3]. Die Temperatur der Acetylen-Luftflamme liegt zwischen 2100 und 2400°C. In dieser Flamme wird der Siedepunkt des Aluminiumoxyds noch nicht erreicht, jedoch genügt die Temperatur für den Zerfall von V_2O_5 und zur Sublimation von P_2O_5. Diese verursacht aber nach ALKEMADE u. VOORHUIS[1] die Erhöhung der Emissionintensität mit steigender Flammenhöhe. Das überschüssige Phosphorpentoxyd sublimiert nämlich rasch ab und die übrigbleibende Ca-P-(O)-Verbindung setzt in

der Flamme Calcium frei, dessen Menge von der Dauer des Aufenthaltes in der Flamme abhängig ist. Nach Erreichen des Atomverhältnisses P/Ca = 0,5:1 führt die weitere Steigerung der Phosphatkonzentration zu keinerlei Änderung der Intensität der Calciumstrahlung. Da bei der Flammentemperatur keine Verflüchtigung des Aluminiumoxyds erfolgt, ist die Strahlungsintensität in Anwesenheit von Aluminium praktisch unabhängig von der Brennerhöhe.

Beim Vanadium sind die Beobachtungen unserer Ansicht nach folgendermaßen zu erklären: Der Zersetzungspunkt des Vanadiumpentoxyds ist beträchtlich höher als der Verflüchtigungspunkt des Phosphorpentoxyds. Das Vanadiumpentoxyd verschwindet daher langsamer aus dem System und mit steigendem Vanadiumüberschuß vermindert sich die Strahlungsintensität von Calcium noch weiter, aber nicht so stark wie beim Aluminium. Durch die Zersetzung von Vanadium(V)-oxyd entsteht wahrscheinlich Vanadium(IV)- oder Vanadium(III)-oxyd, von denen angenommen werden kann, daß sie keine stabile Verbindung mit Calcium bilden, so daß mit steigender Brennerhöhe die Menge des aus der primären Ca-V-Verbindung freigewordenen Calciums zunimmt. Nach Alkemade u. Voorhuis[1] handelt es sich um eine Zeitreaktion, deren Vollkommenheit von der Aufenthaltszeit der Verbindung in der Flamme abhängig ist. Da der Zersetzungspunkt des Vanadiumpentoxyds verhältnismäßig hoch liegt, verbleiben die überschüssigen Partikelchen von Vanadiumpentoxyd im Konglomerat mit der Ca-V-Verbindung. Folglich wird Gleichgewichtszustand nicht einmal in der Flammenspitze erreicht, wie es beim Phosphor der Fall ist und der Vanadiumeinfluß macht sich auch dort bemerkbar. Bei dieser Erklärung der Versuchsbeobachtungen wird wie gesagt vorausgesetzt, daß das vierwertige Vanadium keine *stabile* Verbindung mit Calcium zu bilden vermag. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, untersuchten wir die Beeinflussung der Calciumemission durch vierwertiges Vanadium. Lösungen,

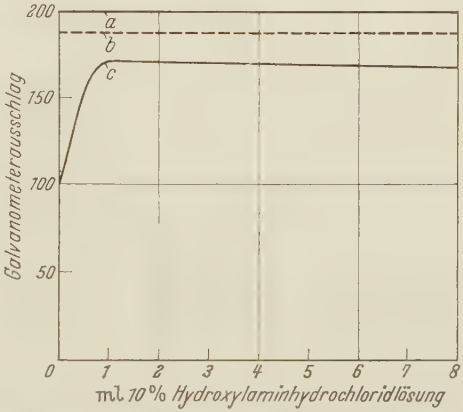


Abb. 4. Beseitigung der Erniedrigung der Calciumemission durch die Reduktion von Vanadium(V) zu Vanadium(IV). Die Menge des Vanadiums(IV) ist in Milliliter der zur Reduktion verwendeten Hydroxylaminhydrochloridlösung ausgedrückt. *a* Ursprünglicher Wert der Lichtemission des Calciums; *b* auf die zugegebene Menge der Hydroxylaminhydrochloridlösung korrigierter Wert; *c* Verlauf der Intensität der Calciumemission in Abhängigkeit von der Menge der zugegebenen Hydroxylaminhydrochloridlösung

die Vanadium und Calcium enthielten, wurden mit verschiedenen Mengen von 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung vermischt. Die erhaltenen Resultate sind in Abb. 4 dargestellt. Man sieht, daß mit steigender Hydroxylaminmenge die Calciumemission zunimmt bis ein konstanter Wert erreicht wird, bei dem das gesamte anwesende Vanadium in die vierwertige Form übergeführt ist. In jedem Fall, d. h. auch bei beliebig großem Überschuß von Hydroxylamin, wird die ursprüngliche Emissionsintensität des Calciums nicht erreicht, was vielleicht auf die Bildung einer sehr *labilen* Verbindung zwischen Calcium und vierwertigem Vanadium zurückzuführen ist.

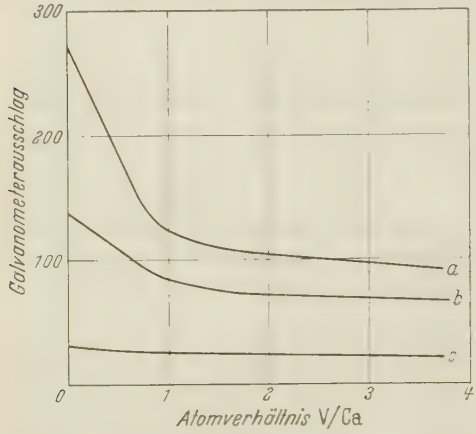


Abb. 5. Einfluß des Vanadiums auf die Calciumemission bei verschiedenen Ca-Konzentrationen. 100 ml Lösung enthielten bei *a* 10 mg, bei *b* 5 mg und bei *c* 1 mg Ca

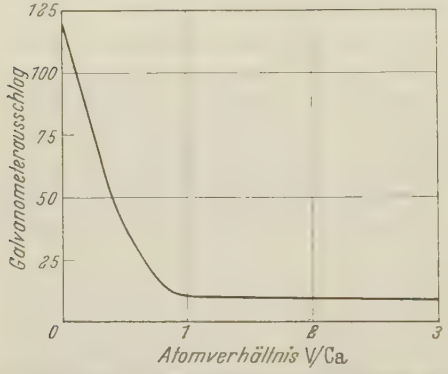


Abb. 6. Einfluß des Vanadiums auf die Intensität der Calciumemission in der Leuchtgas-Luftflamme

Vierwertiges Vanadium könnte bei den in salzsaurer Lösung ausgeführten Versuchen schon durch Einwirkung von Chlorionen auf Vanadium(V) in der Flamme entstehen. Wie aber auf S. 97 angegeben wurde, liefern salz- und salpetersaure Vanadatlösungengen au die gleichen Resultate. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn in der salzsauren Lösung merkbare Mengen V^{IV} entstünden.

Die beschriebene interessante Erscheinung zeigt, daß verschiedene Wertigkeitsstufen des Vanadiums sich in der Flamme verschieden auswirken. Nach einigen bisher durchgeführten Versuchen, über die an anderer Stelle berichtet wird, scheint dies auch für andere Elemente zu gelten, die in mehreren Wertigkeitstufen auftreten können.

Die Unterdrückung der Calciumemission durch Vanadium ist, ähnlich wie beim Phosphor, von der Konzentration des Calciums in der Lösung abhängig. Wie aus Abb. 5 ersichtlich, ist die relative Unterdrückung

um so geringer, je kleiner die Konzentration des Calciums in der Lösung ist. Bei sehr kleinen Konzentrationen, ungefähr 0,5 mg Ca/100 ml Lösung, ist der Vanadiumeinfluß praktisch zu vernachlässigen; es wäre daher weitgehend möglich, auf diese Weise den Vanadiumeinfluß auszuschalten. Alle drei Kurven in Abb. 5 weisen Knickpunkte auf und zwar ungefähr bei dem Atomverhältnis Vanadium: Calcium = 1:1. Dieses Verhältnis entspricht wahrscheinlich der Phosphor-Vanadium-verbindung, die aus den Aerosol-Partikelchen in der Flamme gebildet wird.

Die Herabsetzung der Calciumemission durch Vanadium ist weitgehend von der Flammentemperatur abhängig. Bei Verwendung der Leuchtgas-Luftflamme mit einer Temperatur von ungefähr 1900°C wurden die in Abb. 6 graphisch dargestellten Resultate erzielt. Unter diesen Bedingungen verhält sich Vanadium ähnlich wie Aluminium.

Die Calciumemission läßt sich in der Leuchtgas-Luftflamme praktisch vollkommen unterdrücken. Offenbar wird bei der relativ niedrigen Temperatur dieser Flamme kein oder nur wenig Vanadiumpentoxyd zersetzt, was zu einer erschwerten Freigabe von Calcium führt.

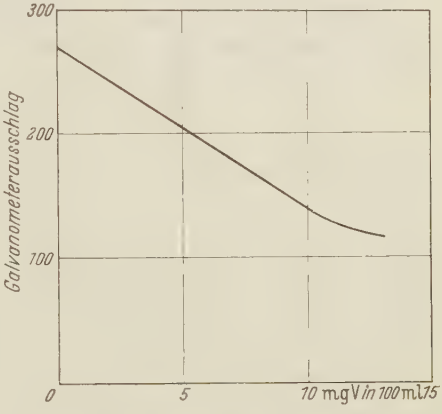


Abb. 7. Eichkurve für die indirekte Vanadiumbestimmung

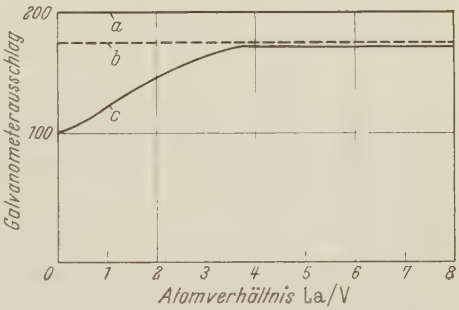


Abb. 8. Einfluß von Lanthan auf die Intensität der Calciumemission in Anwesenheit von Vanadium. *a* Ursprünglicher Wert der Calciumemission; *b* auf das zugegebene Lanthan korrigierter Wert; *c* Intensität der Calciumemission bei Anwesenheit von Vanadium in Abhängigkeit von dem Atomverhältnis La/V

Indirekte Bestimmung von Vanadium

Auf die Tatsache, daß die Herabsetzung der Calciumemission bis zu einem Atomverhältnis Vanadium:Calcium = 1:1 praktisch linear verläuft, kann eine Methode zur indirekten Bestimmung von Vanadium gegründet werden. Dies zeigt z.B. die in Abb. 7 wiedergegebene Eichkurve, die unter Verwendung von 10 mg Calcium in 100 ml Lösung in

einer Acetylen-Luftflamme aufgestellt worden ist. Diese Art der Vanadiumbestimmung dürfte aber kaum Vorteile gegenüber anderen bekannten Verfahren haben. Wir haben deshalb auf eine eingehende Prüfung der Methode verzichtet.

Die Eliminierung des Vanadiumeinflusses auf die Calciumemission

Wie schon erwähnt, läßt sich der Einfluß von Vanadium bis zu einem gewissen Grade durch die Reduktion des fünfwertigen Vanadiums zu der vierwertigen Form beseitigen. Wir haben ferner gefunden, daß die Zugabe von Lanthannitrat (von Yofé u. Finkelstein[14] zur Beseitigung des Einflusses von Phosphaten verwendet) eine noch weitergehende Verdrängung des Vanadiumeinflusses zur Folge hat. Um die notwendigen Mengen von Lanthan festzustellen, haben wir Messungen an Lösungen von 10 mg Calcium und 12,5 mg Vanadium in 100 ml mit verschiedenen Mengen von zugefügtem Lanthan vorgenommen. Die Messungsergebnisse sind in Abb. 8 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß die Intensität der Calciumemission mit steigender Menge des Lanthans zunimmt, bis zu dem Atomverhältnis Lanthan : Vanadium = 4 : 1. Weitere Zugaben von Lanthan führen zu keinerlei weiterer Erhöhung der Calciumemission. Man erreicht nicht die Werte, die der Emission des anwesenden Calciums entsprechen würden. Das kommt daher (siehe Abb. 9), daß Lanthan selbst die Emission von Calcium unterdrückt. Auch wenn man diese Lanthanunterdrückung durch entsprechende Korrektion berücksichtigt, bleiben die Werte ein wenig unter denen, die der Menge des anwesenden Calciums entsprechen würden.

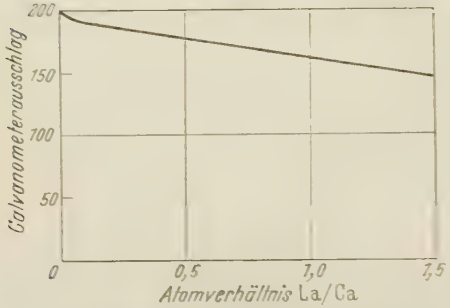


Abb. 9. Einfluß von Lanthan auf die Intensität der Calciumemission

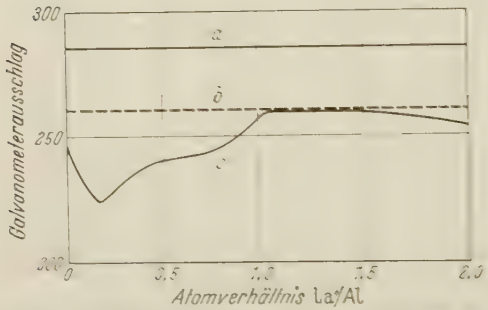


Abb. 10. Einfluß von Lanthan auf die Intensität der Calciumemission in Anwesenheit von Aluminium. *a* Ursprünglicher Wert der Calciumemission; *b* auf das zugegebene Lanthan korrigierter Wert; *c* Intensität der Calciumemission bei Anwesenheit von Aluminium in Abhängigkeit vom Atomverhältnis La/Al

Bei der Bestimmung von Calcium neben Vanadium wäre es daher notwendig, diesen Lanthaneinfluß zu berücksichtigen und bei der Aufstellung der Eichkurve den Standardproben die gleichen Mengen von Lanthan zuzufügen, die man zur Ausschaltung des Vanadiumeinflusses in der zu analysierenden Probe verwenden muß. Die Feststellung, daß durch die Zugabe von Lanthan auch gleichzeitig der Aluminiumeinfluß ausgeschaltet wird, ist von praktischer Bedeutung. Dies ist aus Abb. 10 ersichtlich, in der der Einfluß von Lanthan auf die Calciumemission in Gegenwart von Aluminium dargestellt ist. Die untersuchte Lösung enthielt 10 mg Calcium und 20 mg Aluminium in 100 ml.

Eine weitere Möglichkeit zur Ausschaltung des Vanadiumeinflusses liegt in der Messung der Emission in dem oberen Teil der Flamme, die von Alkemade u. Voorhuis[1] empfohlen wird. In der praktischen Analyse ist jedoch diese Arbeitsweise kaum brauchbar, denn der Aluminiumeinfluß wird dadurch nicht ausgeschaltet.

Für die Praxis wird sich möglicherweise eine Kombination aller beschriebenen Arbeitsweisen bewähren, d. h. Reduktion von Vanadium zur vierwertigen Stufe, Zugabe von Lanthan, Messung im oberen Flammenteil und ausreichende Verdünnung.

Zusammenfassung

Der Einfluß von Vanadium auf die Lichtemission von Calcium in der Acetylen-Luftflamme wird beschrieben und es wird der Versuch gemacht, dieses Verhalten zu erklären, das als eine Analogie zum Verhalten der Phosphate und des Aluminiums zu werten ist. Es wird festgestellt, daß der beobachtete Einfluß nur für das fünfwertige Vanadium charakteristisch ist. Das vierwertige Vanadium übt praktisch keinen Einfluß aus. Dieser Unterschied im flammenphotometrischen Verhalten zweier Wertigkeitsstufen eines und desselben Elementes scheint eine allgemeinere Gültigkeit zu besitzen, wie Vorversuche bei anderen Elementen gezeigt haben. Auf die Möglichkeit der Ausnutzung des Einflusses des fünfwertigen Vanadiums für die indirekte Vanadiumbestimmung wird hingewiesen.

Zuletzt werden die Verfahren diskutiert, die die Herabsetzung der Calciumemission beseitigen sollen. Auf die praktische Wichtigkeit dieser Verfahren bei der flammenphotometrischen Calciumbestimmung in vanadiumhaltigen Materialien wird hingewiesen.

Literatur

[1] Alkemade, C. T. J., u. M. H. Voorhuis: diese Z. **163**, 91 (1958). — [2] Baker, G. L., u. L. H. Johnson: Analyt. Chemistry **26**, 465 (1954). — [3] Chemické tabulky. SNTL, Praha 1955. — [4] Dippel, W. A., C. E. Bricker u. N. H. Furman: Analyt. Chemistry **26**, 553 (1954); vgl. diese Z. **145**, 67 (1955). — [5] Gouy, A.: C. R. Acad. Sci. **85**, 70 (1877). — [6] Knutson, K. E.: Analyst **82**, 241 (1957); vgl. diese Z. **160**, 446

(1958). — [7] KUEMMEL, D. F., u. H. L. KARL: Analyt. Chemistry **26**, 386 (1954); vgl. diese Z. **146**, 138 (1955). — [8] LEYTON, L.: Analyst **79**, 497 (1954); vgl. diese Z. **147**, 74 (1955). — [9] MAVRODINEANU, R., et H. BOITEUX: L'Analyse Spectrale Quantitative par la Flamme, Paris, Masson & Cie 1954. — [10] MITCHELL, R., u. J. ROBERTSON: J. Soc. chem. Ind. **55**, 269 T (1936); vgl diese Z. **117**, 57 (1939). — [11] SCHARRER, K., u. J. JUNG: Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67**, 240 (1954); vgl. diese Z. **147**, 375 (1955). — [12] SCHUHKNECHT, W., u. H. SCHINKEL: diese Z. **162**, 266 (1958). — [13] TÖRÖK, T.: Diese Z. **119**, 120 (1940). — [14] YOFÉ, J., u. R. FINKELSTEIN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 166 (1958); vgl. diese Z. **169**, 124 (1959).

Dr. JOSEF DVOŘÁK, Forschungsinst. f. anorgan. Chemie, Revoluční 86, Ústí n. L. (Tschechoslowakei)

Victoria (Government) College, Coochbehar, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part XII*

Analytical Reactions of Aryloxy Fatty Acids

By

SACHINDRA KUMAR DATTA

(Received November 9, 1959)

The earliest record for the use of phenoxy acetic acid, the first member of the aryloxy fatty acids series, is most probably, the determination of thorium by PRATT and JAMES[9]. This acid was later rejected by SMITH and JAMES[12] as its thorium salt was slightly soluble in water. RAGHAVA RAO and co-workers[10], however, utilised this reagent for the estimation of thorium by double precipitation method. A number of organo-mercurials of aryloxy fatty acids were prepared by GUHA-SIRCAR and DATTA[4] with a view to study their antibacterial property. Phenoxy acetic acid was employed by DATTA[1] for the determination of mercuric and mercurous mercury from their acid solutions. The magnetic properties of the metallic salts of mercuriphenoxy, o-cresoxy and guaiacoxy acetic acids with copper, nickel and cobalt were studied by DATTA and BANERJEE[2]. m-Cresoxy acetic acid has been used by VENKATARAMANIAH and RAGHAVA RAO[13] for the estimation of zirconium and by VENKATARAMANIAH, RAGHAVA RAO and LAKSHMANA RAO[14] for the estimation of thorium. RAGHAVA RAO and ESWARANARAYANA[11] reported the use of o-chloro-, p-chloro-phenoxy and p-chloro-meta-cresoxy acetic acids as precipitating agents for thorium. MINCZEWSKI[6] showed that β-naphthoxy acetic acid and its sodium salt on heating with ROSENTHALER and TURK reagent gave characteristic fluorescence.

---

* Part XI: S. K. DATTA, Z. analyt. Chem. **174**, 30 (1960).

In the present work, the analytical behaviour of the following aryloxy fatty acids towards different metal ions have been studied: phenoxy, o-cresoxy, p-cresoxy, guaiacoxy, thymoxy, β-naphthoxy, o-aldehydo-phenoxy, phenoxy-o-carboxy, p-nitrophenoxy, 2:4-dichlorophenoxy, 2.4:5-trichlorophenoxy acetic acids and 1-phenoxy, 2-phenoxy and 2-o-cresoxy-propionic acids. All these acids, except the trichlorophenoxy acetic acid have been prepared. It was found that all the acids produced more or less quantitative precipitations with thorium and zirconium. Iron and mercury also gave somewhat quantitative precipitations with a few acids. These acids may therefore be stated to be specific or selective reagents for thorium and zirconium. Mercury, iron and cerium(IV) are the only interfering elements.

Experimental

Preparation and Purification of Aryloxy Fatty Acids

Aryloxy Acetic Acid. The general method[5] of preparation of aryloxy acetic acids from the appropriate phenol and chloroacetic acid was adopted with a slight modification. 2-aldehydo and 2-carboxy phenoxy acetic acids were prepared by applying Perkins method[7] with little alteration. 2:4-dichlorophenoxy acetic acid (2:4-D) was prepared by following the methods of Pokorny[8] and Ghose[3].

Phenoxy and Cresoxy Propionic Acids. These acids were prepared as before from phenols and 1-chloro- or 2-chloro-propionic acids, like the phenoxy acetic acids.

Purification. All the acids were crystallised from rectified spirit until no further change could be seen in their melting points. Their purity was also established from the determination of their equivalent weights, by dissolving 0.1 g of the acid in 10 ml of alcohol and titrating against 0.1 N NaOH solution. B. D. H. reagent grade 2:4:5-trichlorophenoxy acetic acid (T. C. P.) was recrystallised from rectified spirit to constant melting point. The aryloxy acids prepared are listed in Table 1.

Metal Solutions. Stock molar solutions of all salts of metals were prepared and estimated as before. Acetate buffer solutions were also prepared.

Table 1. *Aryloxy Fatty Acids*

Acid	M.P. (°C)		Equivalent weight	
	obs.	lit.	obs.	calc.
1. Phenoxy acetic acid	99	98—99.1	152.8	152
2. o-Cresoxy acetic acid	157.5	156.8—157.4	167	166
3. p-Cresoxy acetic acid	138.5	138.7	166.68	166
4. p-Nitrophenoxy acetic acid	187.5	187.5	196.25	197
5. Guaiacoxy acetic acid	121.5	121.4	181.68	182
6. Thymoxy acetic acid	149	148—49	207.1	208
7. β-Naphthoxy acetic acid	154	153—154.5	201.4	202
8. 2-Aldehydo phenoxy acetic acid	132	—	179.2	180
9. 2-Carboxy phenoxy acetic acid	125.5	—	195.3	196
10. 2:4-Dichlorophenoxy acetic acid	140	138.5	221.7	221
11. 1-Phenoxy propionic acid	116	115—116	166.3	166
12. 2-Phenoxy propionic acid	97.5	97.5—98	166.8	166
13. 2-o-Cresoxy propionic acid	95	94.5	180.8	180

Table 2. *Reactions of Aryloxy Fatty Acids with Cations*

Serial No. of reagent	Reagent	Metal ions*	pH	Colour of ppt. or solution	Nature of ppt.
A-1	Phenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white powdery ppt.	quantitative sol. in acids
		Hg^{II}	2.5	white silky crystals	quantitative sol. in acids
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellow ppt.	not quant.
		Th	4.2	white ppt.	sp. sol. in H_2O
		Zr	3.5	white ppt.	sp. sol. in H_2O
		Ce^{IV}	3.5	cream ppt.	not quant.
A-2	o-Cresoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white powdery ppt.	almost quant.
		Hg^{II}	2.5	white crystals	almost quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	orange ppt.	not quant.
		Th	4.2	white ppt.	sp. sol. in water
		Zr	3.5	white ppt.	sp. sol. in water
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-3	p-Cresoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white crystal	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	orange ppt.	not quant.
		Th	4.2	white ppt.	quantitative
		Zr	3.5	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-4	p-Nitro-phenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	yellowish white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	no ppt.	—
		Fe^{III}	3.0	orange ppt.	not quant
		Th	4.5	no ppt. in cold or hot, yellow ppt. with NH_4Ac	not quant.
		Zr	4.5	turbidity in hot	—
		Ce^{IV}	3.5	turbidity in hot	—
A-5	Guaiacoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellowish white ppt.	not quant.
		Th	4.4	white ppt.	quantitative
		Zr	3.2	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-6	Thymoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellowish white ppt.	not quant.
		Th	4.2	white ppt.	quantitative
		Zr	3.2	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.

* Nitrates were used in case of mercury (ous and ic) salts.

Table 2 (continued)

Serial No. of reagent	Reagent	Metal ions*	pH	Colour of ppt. or solution	Nature of ppt.
A-7	β-Naphthoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	cream ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	yellow turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellow-grey ppt.	not quant.
		Th	4.2	pinkish white ppt.	quantitative
		Zr	3.2	cream ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	cream ppt.	not quant.
A-8	2-Aldehydophenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	sol. in hot, not quant.
		Hg^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.5	pinkish violet soln.	turbidity in hot
		Th	4.2	no ppt. in cold, ppt. with NH_4AC	not quant.
		Zr	3.2	no ppt. in cold, ppt. with NH_4AC	not quant.
		Ce^{IV}	3.5	turbidity	—
A-9	2-Carboxyphenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	sol. in hot
		Hg^{II}	2.5	turbidity	—
		Pb	2.5	turbidity	—
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	pink soln.	grey on boiling
		Th	4.2	cream ppt.	quantitative
		Zr	3.2	yellowish white	quantitative
		Ce^{IV}	4.5	white ppt. in NH_4Ac	not quant.
A-10	2:4-Dichlorophenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	orange ppt.	quantitative
		Th	2.8	white ppt.	quantitative
		Zr	2.0	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-11	2:4:5-Trichlorophenoxy acetic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	not quant.
		Fe^{III}	3.0	orange ppt.	quantitative
		Th	2.2	white ppt.	quantitative
		Zr	2.0	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-12	1-Phenoxy propionic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellow ppt.	not quant.
		Th	3.5	white ppt.	quantitative
		Zr	3.5	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.

Table 2 (continued)

Serial No. of reagent	Reagent	Metal ions*	pH	Colour of ppt. or solution	Nature of ppt.
A-13	2-Phenoxy propionic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	pale yellow ppt.	not quant.
		Th	3.5	white ppt.	quantitative
		Zr	3.5	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.
A-14	2-o-Cresoxy propionic acid	Hg^{I}	2.5	white ppt.	not quant.
		Hg^{II}	2.5	white ppt.	not quant.
		Fe^{II}	2.5	turbidity	—
		Fe^{III}	3.0	yellow ppt.	almost quant.
		Th	3.5	white ppt.	quantitative
		Zr	3.5	white ppt.	quantitative
		Ce^{IV}	3.5	white ppt.	not quant.

Qualitative and Quantitative Tests for Metal Ions

Preliminary qualitative and quantitative tests for different cations with aryloxy acetic acids were performed by following the procedure described in earlier communications. The results are given in Table 2. The metals which did not respond to the action of these reagents are not shown here. It appears from the table that almost all the aryloxy acids form quantitative precipitations with thorium and zirconium and a very few with iron(III) and mercury. Therefore, it is considered fruitful to devise methods for the gravimetric determination of thorium and zirconium using these reagents and this will be reported in the next paper.

References

[1] Datta, S. K.: J. Indian. chem. Soc. **30**, 657 (1953). — [2] Datta, S. K., and G. Banerjee: J. Indian chem. Soc. **30**, 570 (1953). — [3] Ghose, A.: J. Indian chem. Soc. **28**, 157 (1951). — [4] Guha-Sircar, S. S., and S. K. Datta: J. Indian chem. Soc. **27**, 357 (1950). — [5] Koelsch, C. F.: J. Amer. chem. Soc. **53**, 304 (1931); **65**, 1555 (1943); cf. Z. analyt. Chem. **85**, 472 (1931). — [6] Minczewski, J.: Roczniki. Chem. **29**, 951 (1955). — [7] Perkin, M.: J. chem. Soc. **1908**, 504. — [8] Pokorny, R.: J. Amer. chem. Soc. **63**, 1768 (1941). — [9] Pratt, J., and C. James: J. Amer. chem. Soc. **33**, 1330 (1911). — [10] Rao, Bh. S. V. Raghava, et al.: J. Indian chem. Soc. **27**, 81 (1950). — [11] Rao, Bh. S. V. Raghava, and N. Eswaranarayana: J. Sci. Ind. Res. **13B**, 657 (1954). — [12] Smith, J., and C. James: J. Amer. chem. Soc. **34**, 281 (1912). — [13] Venkataramaniah, M., and Rao, Bh. S. V. Raghava: Analyt. Chemistry **23**, 539 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 425 (1952). — [14] Venkataramaniah, M., Bh S. V. Raghava Rao u. C. Lakshmana Rao: Analyt. Chemistry **24**, 747 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 461 (1952/53).

Prof. S. K. Datta, Chemical Laboratories, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal (India)

Victoria (Government) College, Coochbehar, India

Use of Organic Reagents in Inorganic Analysis

Part XIII*

Determination of Thorium and Zirconium with Aryloxy Fatty Acids

By
SACHINDRA KUMAR DATTA

With 2 Figures in the Text

(Received November 9, 1959)

In earlier communications[1,3], it has been observed that a number of aryloxy fatty acids produce quantitative precipitations with thorium and zirconium. This paper describes the use of these reagents in the gravimetric analysis of thorium and zirconium in a comparative way.

Experimental

Reagents and Solutions

Two p. c. solutions of the reagents were prepared in hot water. Stock solutions of thorium, cerium and lanthanum nitrates were all prepared as before from their analytical reagent grade salts and their earth contents determined by standard methods. Stock solutions of other metals were prepared and estimated as usual. Buffer mixtures of various p_H were prepared from M HCl and M sodium acetate solutions.

Preparation and Nature of the Thorium and Zirconium Salts

From weakly acidic solutions of thorium and zirconium, the metals were precipitated in the hot with a hot 2% solution of the aryloxy fatty acid in water, followed by warming the mixture for 2 minutes. The precipitate was filtered and washed with hot water and then hot alcohol and finally with ether and then dried at 105 to 110°C to a constant weight.

These salts are soluble in mineral acids. They are decomposed by ammonia and caustic alkalis. Thorium salts are highly soluble in ammonium carbonate solution but the zirconium salts are not so readily soluble in it. All the salts are insoluble in organic solvents.

Composition of the Thorium and Zirconium Salts

Weighed quantity of the dried salt, as prepared above, was ignited to the oxide of the metal. The composition of the thorium and zirconium salts appeared to be different. The salts of thorium with all the acids,

* Part XII: S. K. DATTA, Z. analyt. Chem. **174**, 104 (1960).

except those of 2-aldehydo- and 2-carboxy phenoxy acetic acids, appear to possess the composition: $Ac_3—Th—OH \cdot x H_2O$, where Ac represents the acid radicals. The number of associated water molecules differs in case of salts of different acids. The composition of the thorium salts of 2-aldehydo- and 2-carboxy phenoxy acetic acids are: $Ac_2—Th(OH)_2 \cdot 2H_2O$ and $Ac_2—Th \cdot H_2O$ respectively. The composition of all the zirconium salts, except those of aldehydo and carboxy acids is: $Ac—ZrO(OH) \cdot x H_2O$; the compositions of the salts of the latter acids are: $Ac_2—ZrO \cdot 2H_2O$ and $Ac—ZrO \cdot H_2O$, respectively.

Solubility of the Thorium and Zirconium Salts in Water

The thorium and zirconium salts of the aryloxy acids, were suspended in water contained in a flask and shaken for 48 hours, at about 20° C. A 50 ml portion of the clear filtrate was withdrawn through a pipette. This was evaporated carefully to dryness in a platinum crucible on a steam bath and weighed to constant weight.

Table 1. *Solubility of Thorium and Zirconium Salts*

Serial No.	Reagents	Solubility at 20° C (g/l)		No. of associated water moles in salt at 110° C	
		Th salt	Zr salt	Th salt	Zr salt
A-1	Phenoxy acetic acid	0.0922	0.1031	3	2
A-2	o-Cresoxy acetic acid	0.0051	0.0064	3	2
A-3	p-Cresoxy acetic acid	0.0083	0.0085	3	2
A-4	p-Nitrophenoxy acetic acid	0.3521	0.3902	2	1
A-5	Guaiacoxy acetic acid	0.0098	0.0312	3	3
A-6	Thymoxy acetic acid	0.0083	0.0102	3	2
A-7	β-Naphthoxy acetic acid	0.0046	0.0086	2	2
A-8	2-Aldehydophenoxy acetic acid	0.0135	0.0211	2	2
A-9	2-Carboxyphenoxy acetic acid	0.0048	0.0046	1	1
A-10	2:4-Dichlorophenoxy acetic acid (2:4-D)	0.0040	0.0050	2	1
A-11	2:4:5-Trichlorophenoxy acetic acid (T. C. P.)	0.0039	0.0048	1	1
A-12	1-Phenoxy propionic acid	0.0043	0.0051	1	2
A-13	2-Phenoxy propionic acid	0.0045	0.0053	2	2
A-14	2-o-Cresoxy propionic acid	0.0042	0.0049	2	1

The results are shown in Table 1. It is seen that the thorium and zirconium salts of unsubstituted or less substituted acids are more soluble in water than the substituted ones, p-nitro and aldehydo acids are exceptions.

Optimum Conditions for Precipitations

Effect of p_H. The precipitations of thorium and zirconium were carried out in solutions having different p_H values, adjusted with buffer mixtures. The precipitates were filtered, washed with 0.5% solution of the reagent and then with water, partially dried and finally ignited to the

Table 2. *Effect of p_H on the Precipitation of Thorium and Zirconium*
ThO_2 taken = 0.0356; ThO_2 taken for A-5, A-10 and A-11 = 0.0238 g;
ZrO_2 taken = 0.0254 g

Reagent	g ThO_2 or ZrO_2 found							
	p_H:	2	2.2	2.4	2.8	3.5	4.3	4.8
A-1	ThO_2	0.0211	—	0.0291	0.0300	0.0301	0.0304	0.0306
	ZrO_2	—	0.0203	—	0.0236	0.0242	0.0243	0.0244
A-2	ThO_2	0.0330	—	0.0339	0.0341	0.0352	0.0357	0.0357
	ZrO_2	—	0.0238	—	0.0244	0.0251	0.0256	0.0253
A-3	ThO_2	0.0328	—	0.0340	0.0339	0.0353	0.0354	0.0355
	ZrO_2	—	0.0237	—	0.0244	0.0250	0.0253	0.0252
A-4	ThO_2	0.0102	—	0.0133	0.0138	0.0201	0.0223	0.0194
	ZrO_2	—	—	—	—	0.0089	—	—
A-5	ThO_2	0.0112	—	—	0.0130	0.0186	0.0235	0.0240
	ZrO_2	—	0.0222	—	0.0226	0.0236	0.0245	0.0240
A-6	ThO_2	0.0328	—	0.0336	0.0344	0.0354	0.0354	0.0356
	ZrO_2	—	0.0224	—	0.0221	0.0229	0.0241	0.0243
A-7	ThO_2	0.0348	0.0351	0.0352	0.0353	0.0356	0.0356	0.0358
	ZrO_2	—	0.0248	—	0.0253	0.0252	0.0256	0.0255
A-8	ThO_2	0.0318	—	0.0324	0.0330	0.0332	0.0331	0.0328
	ZrO_2	—	0.0211	—	0.0238	0.0241	0.0243	0.0246
A-9	ThO_2	0.0349	—	0.0350	0.0357	0.0356	0.0354	0.0356
	ZrO_2	—	0.0249	—	0.0249	0.0255	0.0257	0.0251
A-10	ThO_2	0.0207	—	0.0237	0.0237	0.0239	0.0240	0.0239
	ZrO_2	—	0.0253	—	0.0256	0.0252	0.0254	0.0252
A-11	ThO_2	0.0235	—	0.0238	0.0237	0.0238	0.0239	0.0236
	ZrO_2	—	0.0252	—	0.0255	0.0256	0.0255	0.0256
A-12	ThO_2	0.0340	—	0.0346	0.0350	0.0352	0.0353	0.0352
	ZrO_2	—	0.0242	—	0.0243	0.0250	0.0251	0.0253
A-13	ThO_2	0.0341	—	0.0342	0.0350	0.0355	0.0354	0.0358
	ZrO_2	—	0.0240	—	0.0242	0.0253	0.0252	0.0255
A-14	ThO_2	0.0344	—	0.0350	0.0353	0.0356	0.0354	0.0355
	ZrO_2	—	0.0248	—	0.0247	0.0256	0.0254	0.0254

oxides of the metals. The results are entered in Table 2. It was observed that most of the reagents produced quantitative precipitations of thorium above p_H 3.5; T. C. P. gives complete precipitation at p_H 2 and above, 2:4-D at p_H 2.4 and β-naphthoxy, 2-carboxy phenoxy acetic acids and 2-o-cresoxy propionic acid above p_H 2.8. Phenoxy, p-nitrophenoxy and aldehydo-phenoxy acetic acids do not give quantitative precipitations. In case of zirconium, a p_H above 3.4 was suitable for most of the reagents, 2:4-D and T. C. P. produce quantitative precipitations even at a lower p_H 2.2. Phenoxy, p-nitrophenoxy, guaiacoxy, thymoxy and aldehydophenoxy acetic acids were not found suitable in any p_H.

Temperature. A few acids produce quantitative precipitations in the cold, in general a slightly elevated temperature favours the complete precipitation of both the metals. A temperature between 80—90° C prior to the addition of the reagent was suitable. On no account the mixture

should be boiled; as on boiling the precipitate becomes reduced in volume, becomes gummy and loses its granular structure.

Ammonium Acetate or Ammonium Chloride. p-Nitrophenoxy and aldehydophenoxy acetic acids require a little (0.2 g) ammonium acetate or chloride for the precipitation of thorium. In case of other acids these substances are not necessary. But in case of zirconium a little of these electrolytes improve the quality of the precipitate, excess should however be avoided.

Excess Reagent. The reagent solution should always be added in excess to ensure complete precipitation, a large excess has no deleterious effect.

Identification Limits of Thorium and Zirconium

A definite volume of the solution of thorium or zirconium, of varying concentrations, was treated with an excess of the 2% reagent solution, after adjusting to the optimum p_H and the mixture heated to 80—90°C. The smallest amount of the metal required to produce an observable turbidity or opalescence in each case, was determined. The results have been placed in Table 3. It is observed that 2-naphthoxy, 2-carboxy phenoxy acetic acids, phenoxy and o-cresoxy propionic acids, 2:4-D and T. C. P. are very sensitive reagents for thorium and zirconium.

Table 3. *Sensitivity and Weighting Effect of Reagents*
ThO_2 taken = 0.2848 g; ZrO_2 taken = 0.1016 g

Aryloxy acids	Mol. wt.	Identification limit (μg/ml)[4]		Concentration limit[5]		Weighting effect ml/g of ThO_2 or ZrO_2. time 6 hrs	
		Th	Zr	Th	Zr	Th	Zr
A-1	152	28	25	$1:3.6 \cdot 10^4$	$1:4 \cdot 10^4$	5	3
A-2	166	12	14	$1:8.33 \cdot 10^4$	$1:7.14 \cdot 10^4$	12	12
A-3	166	16	15	$1:6.25 \cdot 10^4$	$1:6.66 \cdot 10^4$	8	12
A-4	197	50	60	$1:2 \cdot 10^4$	$1:1.66 \cdot 10^4$	2	1
A-5	182	1	15	$1:1 \cdot 10^6$	$1:6.66 \cdot 10^4$	8	10
A-6	208	2	15	$1:5 \cdot 10^5$	$1:6.66 \cdot 10^4$	14	14
A-7	202	0.3	2	$1:3.33 \cdot 10^6$	$1:5 \cdot 10^5$	28	18
A-8	180	14	50	$1:7.14 \cdot 10^4$	$1:2 \cdot 10^4$	7	2
A-9	196	0.6	3	$1:1.66 \cdot 10^6$	$1:3.33 \cdot 10^5$	25	15
A-10	221	0.5	1	$1:2 \cdot 10^6$	$1:1 \cdot 10^6$	35	18
A-11	255.5	0.5	1	$1:2 \cdot 10^6$	$1:1 \cdot 10^6$	36	17
A-12	166	2	10	$1:5 \cdot 10^5$	$1:1 \cdot 10^5$	14	13
A-13	166	2	10	$1:5 \cdot 10^5$	$1:1 \cdot 10^5$	15	13
A-14	180	0.6	3	$1:1.66 \cdot 10^6$	$1:3.3 \cdot 10^5$	16	15

Study of the Weighting Effects of the Reagents

The effect of various substituent groups in the phenoxy acid nucleus on the nature of precipitation produced with thorium and zirconium was of interest. The 'weighting effect' was studied by carrying out precipitations

under the recommended conditions, in a definite volume of solutions in graduated cylinders (Fig. 1 and 2). The results have been shown in Table 3. The highly substituted acids like T. C. P., β-naphthoxy acetic

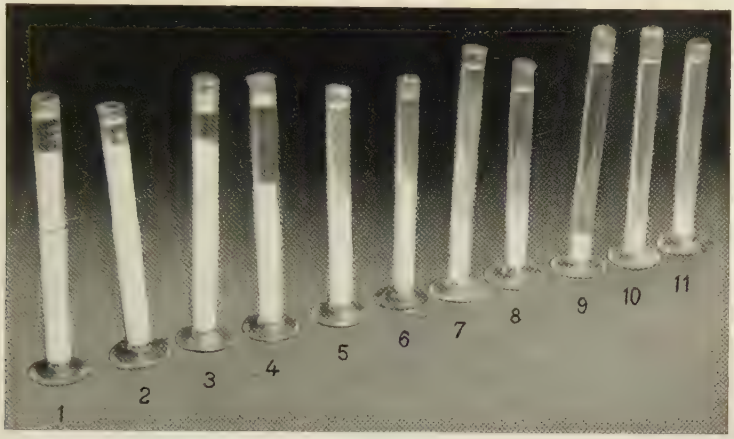


Fig. 1. *Weighting effect: Precipitation of thorium with aryloxy fatty acids. 1* T.C.P., *2* 2:4-D, *3* β-Naphthoxy acetic acid. *4* 2-Carboxy-phenoxy acetic acid. *5* 2-(o)-Cresoxy propionic acid. *6* 2-Phenoxy propionic acid. *7* 1-Phenoxy propionic acid. *8* Thymoxy acetic acid. *9* o-Cresoxy acetic acid. *10* p-Cresoxy acetic acid. *11* Guaiacoxy acctic acid

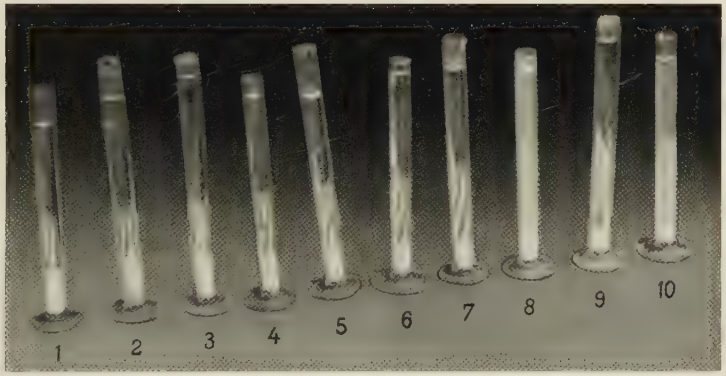


Fig. 2. *Weighting effect: Precipitation of zirconium with aryloxy fatty acids. 1* T.C.P. *2* 2:4-D. *3* β-Naphthoxy acetic acid. *4* 2-Carboxy-phenoxy acetic acid. *5* 2-(o)-Cresoxy propionic acid. *6* 1-Phenoxy propionic acid. *7* 2-Phenoxy propionic acid. *8* Thymoxy acetic acid. *9* Guaiacoxy acetic acid. *10* o-Cresoxy acetic acid

acid, 2:4-D etc. produced larger volumes of precipitate of thorium, while the unsubstituted acids produced the least quantity of precipitate. The 'weighting effect' factor was less marked in case of zirconium precipitates. More over, the amount of precipitates of zirconium obtained was much less than the corresponding quantities of thorium precipitates. Hence, the zirconium salts of the aryloxy fatty acids are less voluminous than the thorium salts.

Analytical Procedure for the Estimation

A solution containing thorium or zirconium was adjusted to the required p_H with buffer mixture, the volume was diluted to 50 ml and then heated to 80—90°C. To this was added with stirring a 1% solution of the reagent in hot water, till the precipitation was complete. The flocculent precipitate collected towards the centre

Table 4. *Estimation of Thorium and Zirconium*

Reagent	p_H	g ThO_2		p_H	g ZrO_2	
		taken	found		taken	found
A-2	4.2	0.0134	0.0132	3.4	0.0127	0.0125
		0.0089	0.0084		0.0064	0.0060
A-3	4.8	0.0089	0.0084	4.3	0.0127	0.0125
		0.0045	0.0030		0.0064	0.0059
A-5	4.4	0.0284	0.0280	—	—	—
		0.0142	0.0136		—	—
A-6	4.8	0.0134	0.0132	—	—	—
		0.0089	0.0082		—	—
A-7	3.5	0.0089	0.0086	2.8	0.0064	0.0062
		0.0023	0.0017		0.0320	0.0028
A-9	2.8	0.0089	0.0088	3.4	0.0064	0.0061
		0.0023	0.0019		0.0032	0.0029
A-10	2.8	0.0071	0.0070	2.2	0.0064	0.0065
		0.0036	0.0035		0.0032	0.0030
		0.0018	0.0014		0.0016	0.0011
A-11	2.2	0.0036	0.0034	2.2	0.0032	0.0029
		0.0018	0.0015		0.0016	0.0011
A-12	4.2	0.0178	0.0175	4.6	0.0064	0.0063
		0.0089	0.0084		0.0032	0.0027
A-13	4.2	0.0178	0.0175	3.4	0.0064	0.0062
		0.0089	0.0085		0.0032	0.0028
A-14	3.5	0.0134	0.0132	3.4	0.0064	0.0062
		0.0045	0.0042		0.0032	0.0030

of the beaker and settled within 5 minutes, on keeping the beaker on a warm hot plate. The precipitate was filtered, washed with 0.5% reagent solution, water and then with 50% alcohol. The filter paper with the precipitate was partially dried and then ignited in a platinum crucible to the oxide to a constant weight.

A collection of results are placed in Table 4. The reagents which did not produce quantitative precipitations, were not used.

Separation of Thorium from the Rare Earths

Separation of thorium from the rare earths has been carried out as usual[2] by these reagents, under the prescribed p_H conditions. A set of results given in Table 5 indicate that of the 11 reagents studied here, 2:4-D and T. C. P. may be used to separate thorium from mixtures having thoria-earth oxide ratio upto 1:40. The least effective reagent is p-cresoxy acetic acid, the maximum limit of which is 1:10. The separation has been effected by single precipitation.

Table 5. *Separation of Thorium from Rare Earths*

ThO_2 taken g	CeO_2 added g	La_2O_3 added g	ThO_2:RO approx.	g ThO_2 obtained by			
				A-2	A-3	A-6	A-7
0.0134	0.0828	0.0608	1:10.6	0.0136	0.0139	0.0138	0.0137
	0.1380	0.0760	1:15.8	0.0138	0.0148	0.0139	0.0137
	0.2760	0.1364	1:30	—	—	—	0.0138
				A-9	A-12	A-13	A-14
0.0134	0.1380	0.0912	1:17	0.0137	0.0139	0.0137	0.0138
	0.1380	0.1064	1:18	0.0136	0.0138	0.0139	0.0138
	0.2760	0.0152	1:21.7	0.0139	0.0141	0.0140	0.0139
				A-5	A-10	A-11	
0.0127	0.1432	0.0740	1:17	0.0126	0.0125	0.0126	
	0.1432	0.1110	1:20	0.0130	0.0128	0.0129	
	0.2864	0.1480	1:34.2	—	0.0130	0.0129	
	0.2864	0.2220	1:40	—	0.0132	0.0131	

Separation of Thorium and Zirconium from Foreign Ions

In order to examine the interference or otherwise of the foreign cations, estimation of thorium and zirconium were carried out in presence of a large number of metal ions, by following the same procedure. It was observed that only a few elements: mercury, iron, and cerium(IV) interfered seriously. Nickel, cobalt and chromium required double precipitations. Thorium could not be determined in presence of zirconium and vice versa, by this method. The results have been entered in Table 6.

Table 6. *Separation of Thorium and Zirconium from Diverse Ions*

Oxide of metal added	Amount g	ThO_2 taken = 0.0134 g; ZrO_2 taken = 0.0191 g					
		g oxides found by					
		A-2		A-3		A-6	
		ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2
Cu	0.0312	0.0131	0.0190	0.0130	0.0191	0.0136	—
Cd	0.0137	0.0134	0.0189	0.0135	0.0192	0.0133	—
Ca	0.0414	0.0133	0.0188	0.0132	0.0193	0.0132	—
Ba	0.0205	0.0135	0.0192	0.0132	0.0189	0.0134	—
Sr	0.0126	0.0131	0.0192	0.0134	0.0194	0.0131	—
Zn	0.0311	0.0132	0.0194	0.0135	0.0190	0.0131	—
Mg	0.0271	0.0133	0.0189	0.0132	0.0189	0.0132	—
*Co	0.0142	0.0138	0.0194	0.0139	0.0195	0.0138	—
*Ni	0.0180	0.0139	0.0195	0.0138	0.0196	0.0139	—
*Cr	0.0113	0.0137	0.0194	0.0138	0.0194	0.0137	—
Al	0.0156	0.0135	0.0188	0.0132	0.0189	0.0134	—
Ti	0.0213	0.0132	0.0189	0.0133	0.0187	0.0130	—
U	0.0142	0.0136	0.0192	0.0136	0.0195	0.0137	—
V	0.0232	0.0131	0.0190	0.0133	0.0191	0.0132	—

Table 6 (continued)

Oxide of metal added Amount as above	g Oxides found by							
	A-7		A-9		A-12		A-13	
	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2	ThO_2	ZrO_2
Cu	0.0135	0.0188	0.0132	0.0190	0.0130	0.0192	0.0131	—
Cd	0.0134	0.0190	0.0134	0.0192	0.0133	0.0193	0.0132	—
Ca	0.0132	0.0189	0.0135	0.0190	0.0131	0.0193	0.0134	—
Ba	0.0132	0.0190	0.0133	0.0192	0.0132	0.0192	0.0135	—
Sr	0.0135	0.0193	0.0132	0.0191	0.0132	0.0193	0.0133	—
Zn	0.0132	0.0190	0.0131	0.0192	0.0135	0.0192	0.0136	—
Mg	0.0133	0.0188	0.0133	0.0190	0.0134	0.0193	0.0136	—
*Co	0.0138	0.0195	0.0134	0.0194	0.0137	0.0195	0.0138	—
*Ni	0.0138	0.0194	0.0133	0.0193	0.0138	0.0196	0.0136	—
*Cr	0.0137	0.0195	0.0135	0.0192	0.0137	0.0195	0.0135	—
Al	0.0133	0.0188	0.0136	0.0190	0.0137	0.0194	0.0132	—
Ti	0.0135	0.0197	0.0137	0.0196	0.0137	0.0187	0.0137	—
U	0.0136	0.0194	0.0137	0.0193	0.0136	0.0194	0.0137	—
V	0.0132	0.0193	0.0133	0.0194	0.0135	0.0193	0.0133	—

Oxide of metal added; Amount as above	ThO_2 taken = 0.0134 g ZrO_2 taken = 0.0191 g				ThO_2 taken = 0.0127 g			
	Oxides found by				Oxides found by			
	A-14 ThO_2	A-10 ZrO_2	A-11 ZrO_2	A-14 ZrO_2	Amount of oxide of metal added g	A-5 ThO_2	A-10 ThO_2	A-11 ThO_2
Cu	0.0133	0.0190	0.0191	0.0192	0.0182	0.0123	0.0125	0.0124
Cd	0.0134	0.0191	0.0193	0.0192	0.0107	0.0124	0.0126	0.0126
Ca	0.0136	0.0190	0.0191	0.0193	0.0211	0.0123	0.0128	0.0126
Ba	0.0131	0.0189	0.0191	0.0188	0.0193	0.0124	0.0127	0.0125
Sr	0.0133	0.0191	0.0189	0.0189	0.0120	0.0122	0.0126	0.0126
Zn	0.0132	0.0192	0.0189	0.0193	0.0233	0.0124	0.0130	0.0125
Mg	0.0135	0.0189	0.0194	0.0193	0.0189	0.0128	0.0126	0.0125
*Co	0.0138	0.0194	0.0193	0.0195	0.0121	0.0133	0.0130	0.0129
*Ni	0.0135	0.0194	0.0194	0.0196	0.0157	0.0134	0.0132	0.0131
*Cr	0.0136	0.0193	0.0195	0.0193	0.0173	0.0133	0.0130	0.0128
Al	0.0131	0.0188	0.0191	0.0189	0.0142	0.0123	0.0128	0.0126
Ti	0.0136	0.0189	0.0188	0.0190	0.0263	0.0122	0.0125	0.0128
U	0.0138	0.0194	0.0193	0.0195	0.0117	0.0130	0.0128	0.0128
V	0.0132	0.0190	0.0188	0.0189	0.0213	0.0123	0.0126	0.0124

* Indicates double precipitations.

Extraction of Thorium from Monazite Sands

A sulfuric acid extract of Travancore monazite was prepared by adopting the procedure of MURTHY and RAGHAVA RAO[6]. The precipitation was carried out as before after separation of phosphoric acid. The results were compared with those obtained with m-nitrobenzoic acid. The results given in Table 7, show that most of the aryloxy fatty acids may be employed for the extraction of thorium from monazite sands without any difficulty.

Table 7. *Extraction of Thorium from Monazite Sand*

Reagents employed	Wt. of sample g	ThO_2 obtd. g	% Recovery of ThO_2	Reagents employed	Wt. of sample g	ThO_2 obtd. g	% Recovery of ThO_2
A-2	1.3250	0.0971	7.33	A-10	1.6230	0.1185	7.30
	1.1232	0.0823	7.33		1.4122	0.1034	7.32
A-3	1.1232	0.0821	7.31	A-11	1.6230	0.1187	7.31
	1.5031	0.1101	7.32		1.4122	0.1036	7.33
A-5	1.6230	0.1182	7.28	A-12	1.3250	0.0968	7.30
	1.4122	0.1029	7.29		1.1232	0.0822	7.32
A-6	1.3250	0.0970	7.32	A-13	1.1232	0.0822	7.32
	1.5031	0.1100	7.32		1.5031	0.1098	7.31
A-7	1.3250	0.0969	7.31	A-14	1.3250	0.0970	7.32
	1.1232	0.0823	7.33		1.1232	0.0821	7.31
A-9	1.3250	0.0970	7.32	m-Nitro-	1.3250	0.0968	7.30
	1.1232	0.0822	7.32	benzoic acid	1.1232	0.0821	7.31

Discussion

Fourteen aryloxy fatty acids, of which thirteen have been prepared by the author, have been examined for their application in the analysis of thorium and zirconium. The nature of precipitation of these two metals by these reagents was practically similar, only the precipitation with zirconium occurred at a comparatively lower p_H than that with thorium. T. C. P., 2:4-D, β-naphthoxy, 2-carboxy phenoxy, cresoxy acetic acids and 2-o-cresoxy propionic acid proved to be effective reagents for these two metals. Guaiacoxy, thymoxy, aldehydo-phenoxy and p-nitrophenoxy acetic acids were not suitable for zirconium; for thorium, however, guaiacoxy and thymoxy acetic acids were useful. The study of 'weighting effect' revealed that the substituted aryloxy acids produced more voluminous precipitates of thorium than the unsubstituted or less substituted acids, some acids such as, p-nitrophenoxy, 2-aldehydo-phenoxy and guaiacoxy acetic acids, however, show anomalous behaviour. The precipitates of zirconium were much less voluminous than the corresponding precipitates of thorium. The 'weighting effect' factor was less operative here.

Of all the aryloxy acids, 2:4-D and T. C. P. proved to be the most sensitive reagents for thorium and zirconium. The metals could be determined in presence of a very large number of metal ions, without any interference, mercury, iron and cerium are the only interfering elements. So the reagents may be called 'selective' for thorium and zirconium. The composition of the thorium salts of these acids differ from that of the zirconium salts, but all are basic in nature and their ignition to the metal oxide is recommended in the analytical procedure which is simple and rapid. The reagents can be very readily prepared from common available starting materials.

References

[1] Datta, S. K.: Naturwissenschaften **42**, 439 (1955). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **148**, 267 (1955/56). — [3] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **174**, 104 (1960). — [4] Feigl, F.: Mikrochemie **1**, 4 (1923); cf. Z. analyt. Chem. **63**, 407 (1923). — [5] Hahn, R. B.: Mikrochemie **8**, 75 (1930). — [6] Murthy, D. S. N., and Bh. S. V. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **27**, 459 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **134**, 147 (1951/52).

Prof. S. K. Datta, Chemical Laboratories, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal (India)

Institut für Hygiene, Laboratorium für Toxikologie, Timişoara, Rumänien

Eine neue photometrische Methode zur Antimonbestimmung

Von

Gh. Ciuhandu und **M. Rocsin**

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 13. November 1959)

Antimonwasserstoff reagiert mit Silbernitrat unter Bildung einer grauschwarzen Fällung. Diese schon lange bekannte Reaktion ist von H. Reckleben[4] eingehend untersucht worden, der darauf hinweist, daß der Niederschlag eine Mischung von Silber und Antimon(III)-hydroxyd mit einem geringen Sb-Gehalt darstellt. Entsprechend seiner kleinen Löslichkeit geht nur ein Teil des H_3SbO_3 in Lösung. Die Verhältnisse liegen hier anders wie im Falle von AsH_3, wo die entstandene arsenige Säure in Lösung bleibt und das Silbernitrat weiter reduziert[5]. Da die Reaktion zwischen SbH_3 und Silbernitrat nicht einheitlich abläuft, ist sie im Laufe der Zeit vor allem für qualitative Zwecke empfohlen worden[6].

In einer vorhergehenden Arbeit haben wir gezeigt, daß die alkalische Lösung der Silberverbindung der p-Sulfamidbenzoesäure (SSB) durch Arsenwasserstoff unter Bildung eines intensiv gefärbten Silbersols reduziert wird, welches die Erkennung des Arsens bis zur Konzentration von 1 μg As in 5 ml Lösung sowie die photometrische Arsenbestimmung zwischen 1 und 150 μg As ermöglicht[2]. Der Antimonwasserstoff reduziert SSB ebenfalls unter Bildung eines ähnlich gefärbten Silbersols. Die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion erreicht auch in diesem Falle die 1 μg-Grenze. Das intermediär gebildete Antimonhydroxyd wird im alkalischen Medium gelöst, wobei das abgeschiedene kolloiddisperse Silber die intensive Lichtabsorption bedingt[3].

Bei der Umsetzung von alkalischen Arsenitlösungen mit SSB-Lösungen entsteht zunächst eine gelbe Suspension von Silberarsenit[1], welche sich

erst beim Erwärmen infolge Abscheidung von metallischem Silber schwärzt. Mit einer alkalischen Lösung von Antimonhydroxyd geht die Reduktion auch bei Raumtemperatur vor sich. Man darf demnach erwarten, daß auch bei der Reaktion zwischen SbH_3 und der alkalischen SSB-Lösung das intermediär gebildete Antimonit weiter reduzierend wirken wird und daß also bei der SbH_3-Reaktion eine größere Ag-Ausbeute erhalten wird als bei der AsH_3-Reaktion. Die nachstehend beschriebenen Versuche über die photometrische Bestimmung von Antimon bestätigen dies.

Zu den Versuchen diente die schon bei der Arsenbestimmung beschriebene Apparatur[2]. Der von den Gasen durchströmte Filterpapiertampon wurde diesmal ständig mit 0,02 ml 5%iger Bleiacetatlösung angefeuchtet (gemessen mit einer Mikropipette), um veränderliche Widerstände im Strömungsweg des Gases zu vermeiden. Die gebrauchten, nicht allzu feinen Capillarröhrchen möglichst gleicher Dimension wurden aus einer größeren Anzahl von Röhrchen ausgewählt.

Das durch Vermengen von 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 ml 50 Vol-%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Zink entstandene Gas wurde durch 5 ml SSB-Lösung geleitet, welche in bekannter Weise frisch bereitet wurde.

Die Antimonlösung enthielt 1—150 μg Sb in 5 ml und wurde durch Verdünnen einer Stammlösung von $SbCl_3$ in 50%iger Schwefelsäure mit 250 μg Sb/ml, oder einer wäßrigen Lösung von Kaliumantimonyltartrat hergestellt.

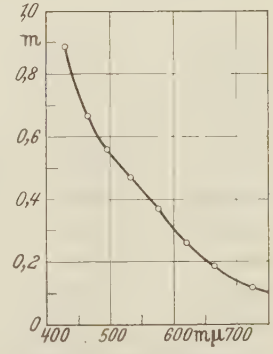


Abb. 1. Lichtabsorptionskurve eines Sols bei 15 μg Sb

Die Reduktion des Antimons wurde stets mit ungefähr der gleichen Zinkmenge vorgenommen, nämlich mit 1 Granalie von etwa 0,5 g. Es wurden dieselben Zinksorten verwendet wie in der vorhergehenden Arbeit. Das Zink „puriss." wurde vorerst in 0,05%iger $CuSO_4$-Lösung 1 min lang verkupfert.

Die Lichtabsorptionsmessungen erfolgten mit einem Pulfrichschen Photometer mit dem Violettfilter S 42 unmittelbar nach Unterbrechung des 1 Std lang währenden Gasstromes.

Der Antimonwasserstoff reagiert rasch und fast vollständig mit der SSB-Lösung. Beim Durchleiten des in Gegenwart von 50 μg Sb entwickelten Gases durch zwei in Serie geschaltete Reagensgläser, wurden im zweiten nur etwa 4% des im ersten Reagensglas gemessenen Extinktionswertes ermittelt.

Die Farbe des Sols variiert von graugelb bis dunkelbraun. Die typische Farbkurve eines bei 15 μg Sb entstandenen Sols ist in Abb. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß die Lichtabsorption von Violett gegen Rot fortschreitend abnimmt.

Wie im Falle von Arsen ist auch in Gegenwart von Antimon nach einer Latenzzeit von einigen Minuten eine augenscheinliche Aktivierung der Wasserstoffentwicklung zu beobachten. Wahrscheinlich scheidet sich auf

der oberflächlichen Kupferschicht zunächst metallisches Antimon ab, das dann in zweiter Stufe zu SbH_3 weiterreduziert wird. Die Reduktion geht rasch vonstatten. Der Hauptteil des Antimonwasserstoffs entwickelt sich in der ersten halben Stunde nach Reaktionsbeginn, wie dies Versuche zeigen, bei welchen die Vorlagen mit SSB-Lösung im Laufe ein und derselben Probe in Zeitabständen von 30 min gewechselt wurden (siehe Tab. 1). Unter den angegebenen Bedingungen sind für das Gasdurchleiten 60 min ausreichend.

Tabelle 1

Zeitabschnitte Minuten	Extinktionsmodul m_{S42}				
	Blindversuch	12,5 μg Sb		100 μg Sb	
		gemessen	korrigiert	gemessen	korrigiert
0—30	0,070	0,342	0,272	3,35	3,28
30—60	0,060	0,137	0,077	0,86	0,80
60—90	0,060	0,075	0,015	0,222	0,162

Tabelle 2

Reduzierte Sb-Menge μg	Extinktionsmodul m_{S42}	
	Zn puriss.	Zn gereinigt
25	1,70	1,05
50	3,50	2,64
75	5,10	4,34
100	6,75	6,10

Die Reinheit des Zinks beeinflußt die Ausbeute der Antimonwasserstoffbildung günstig, wie dies aus den mit denselben Sb-Mengen und mit den 2 Zinksorten vorgenommenen Vergleichsbestimmungen hervorgeht (Tab. 2).

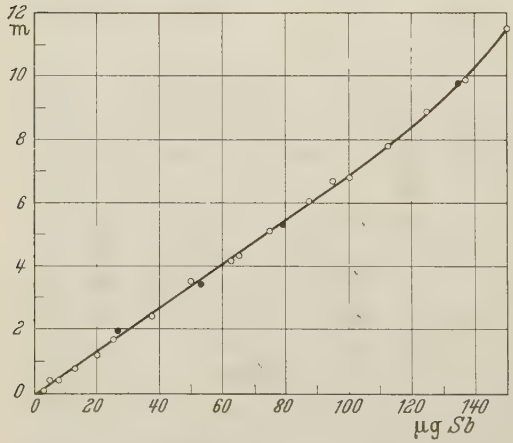


Abb. 2. Eichkurve. ○ Bestimmungen an $SbCl_3$-Lösungen; • Bestimmungen an SbO-K-Tartratlösungen

Die unter obenerwähnten Bedingungen, mit Sb-Mengen von 1—150 μg ermittelte Eichkurve ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Variation des Extinktionsmoduls ist bis etwa 100 μg linear, wonach eine Krümmung nach oben erfolgt. Zu den Versuchen diente teils $SbCl_3$-Lösung, teils Kaliumantimonyltartratlösung. Zwischen beiden Lösungen sind keine wesentlichen Unterschiede zu beobachten.

Im Abschnitt bis 100 μg entspricht das Verhältnis m_{S42}:μg einem Mittelwert von 0,067 gegen 0,080 im Falle von Arsen unter gleichen Bedingungen[2]. Die gleiche Menge Arsen gibt eine 1,2mal

größere Extinktion, welcher Wert jedoch unter dem Zahlenwert des Verhältnisses der Atomgewichte steht (Sb:As = 1,6). Unter der Voraussetzung, daß die Lichtabsorption des entstandenen Sols der Silberkonzentration proportional ist, ergibt sich, daß die Ausbeute an abgeschiedenem Silber im Falle des Antimons günstiger ist. Diese Feststellung erklärt sich weniger durch die entsprechenden Ausbeuten an gebildetem SbH_3 bzw. AsH_3 als vielmehr durch die leichtere Reduktion der SSB-Lösung durch das intermediär gebildete Antimonit.

Zusammenfassung

Der Antimonwasserstoff reduziert die alkalische Lösung von silbersulfamidbenzoesaurem Natrium (SSB) unter Bildung eines Sols, dessen Farbe zwischen graugelb und dunkelbraun liegt und das im Violett ein Maximum der Lichtabsorption aufweist.

Es wird ein photometrisches Antimonbestimmungsverfahren beschrieben, das sich auf die Reduktion des Antimons mit Zink in schwefelsaurer Lösung und Hindurchleiten des entwickelten Gases durch SSB-Lösung gründet. Zwischen 1—100 μg Sb nimmt die Lichtabsorption im Violett (Pulfrich-Photometer, Filter S 42) linear mit der Antimonkonzentration zu. Über 100 μg Sb ist die Kurve leicht gekrümmt.

Literatur

[1] Ciuhandu, Gh., D. Ceauşescu u. Gh. Facsko: Studii Cercetari Chim. **V**, 1, 79 (1957). — [2] Ciuhandu, Gh., u. M. Rocsin: diese Z. **172**, 268 (1960). — [3] Ciuhandu, Gh., u. M. Rocsin: Studii Cercetări Chim. VIII (im Druck). — [4] Reckleben, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1458 (1909). — [5] Reckleben, H., u. A. Güttich: diese Z. **49**, 73 (1910). — [6] Weeks, E. J.: Chem. News **126**, 275 (1923).

Dr. Gh. Ciuhandu, str. Michelangelo 1, Timişoara, Rumänien

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium: Die Vorteile der inversen Titration

Von

F. L. Hahn

(Eingegangen am 16. November 1959)

Es ist bekannt, daß Eriochromschwarz T, der klassische Indicator für die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium, sich manchmal im Laufe einer Titration so stark verfärbt, daß selbst bei Zusetzen von neuem Indicator der Umschlag nicht mehr erkannt werden kann. Ein kürzlich für die Bestimmung von Calcium neben Magnesium empfohlener Indicator[1], das Glyoxal-bis-(2-hydroxy-anil), tut dies anscheinend immer; der Autor verhindert diese Zersetzung durch Zusatz

von Cyanid, bemerkt aber dazu, daß die farbstabilisierende Wirkung des Cyanids nicht ganz verständlich ist.

Im Falle von Eriochromschwarz T ist bekannt, daß die Verfärbung des Indicators bei der Härtebestimmung im Wasser dann eintritt, wenn die Wässer Spuren, auch sehr geringe, von Mangan und vor allem Kupfer enthalten, und man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß diese Metalle, die zwischen verschiedenen Wertigkeiten pendeln können, den Farbstoff katalytisch zersetzen; dann muß die Verfärbung verhindert werden, wenn man durch einen kräftigen, im übrigen aber indifferenten Reductor (Ascorbinsäure ist brauchbar) oder durch Komplexbildung (Cyanid) das Pendeln aufhebt. Aber auch das Titrierreagens selbst ist ja ein energischer Komplexbildner, und so wurden schon seit Jahren, ohne daß jemals der Indicator sich verfärbt hätte, tausende von Bestimmungen bei Reagensüberschuß (bis zum Umschlag), nämlich durch Vorlegen von Reagens und Titrieren mit der zu analysierenden Lösung durchgeführt; auch der von Goldstein[1] empfohlene Indicator zersetzt sich nur in Abwesenheit eines Reagensüberschusses.

Das Umkehren der Titrationsrichtung bringt nun, und auch das ist vorauszusehen, zwei weitere wesentliche Vorteile mit sich: Statt des Ammoniumchlorid/Ammoniakpuffers, lästig wegen seines starken Geruchs, kann ein wirksamer Puffer aus Natriumcarbonat und -borat verwendet, ja sogar dem Titrierreagens unmittelbar zugesetzt werden, und man kann sehr schnell titrieren, ohne daß die Gefahr des Übertitrierens besteht.

Bei der Komplexbildung zwischen den Ionen der Äthylendiamintetraessigsäure und Calcium oder Magnesium wird bekanntlich Säure frei, und hierauf kann man eine acidimetrische Bestimmung der Wasserhärte gründen[2]; will man dagegen das Verschwinden der freien Magnesiumionen durch den Umchlag eines Metallindicators erkennen, dann ist das p_H konstant zu halten, also ein Puffer zuzugeben. Setzt man diesen dem zu analysierenden Wasser zu, dann sind alle die Gemische unbrauchbar, die Calcium oder Magnesium fällen; gibt man den Puffer zu dem Reagens und titriert nun mit dem Wasser in dieses Gemisch, so ist bis zum Farbumschlag immer ein Überschuß an Komplexbildner vorhanden und ein Ausfällen von Calcium oder Magnesium würde erst bei merklichem Übertitrieren erfolgen. Setzt man den Puffer von vornherein der Reagenslösung zu, dann wird eine weitere Verbesserung erreicht: Wechselnde Puffermengen beeinflussen, nicht sehr stark aber immerhin merklich, den Reagensverbrauch; durch Anwendung der Einheitslösung Puffer/Reagens wird der Pufferzusatz automatisch proportional dem Reagensverbrauch und die Konstanz der Ergebnisse wird deutlich verbessert.

Wieso aber besteht bei der üblichen Arbeitsweise: Titrieren von Calcium und/oder Magnesium mit dem Komplexonreagens die Gefahr

des Übertitrierens, nicht aber bei umgekehrter Titrationsrichtung? Die Komplexbildung zwischen den Ionen von Reagens und Calcium oder Magnesium erfolgt langsamer als der Farbumschlag des Indicators; man kann dies leicht beobachten. Titriert man einigermaßen rasch, wenn auch noch immer tropfenweise in das Wasser, so wird man oft genug beobachten können, daß ein Tropfen Reagens die titrierte Lösung noch bei voller „Magnesiumfarbe" läßt, also rotviolett bei Anwendung des sehr vorteilhaften Mischindicators (siehe unten); der nächste Tropfen bringt den Umschlag zum grauen „Neutralton"; wenn aber die Lösung nun eine Weile stehen bleibt, dann geht die Farbänderung weiter auf „Reagensüberschuß", smaragdgrün. Am Tropfen, der den Umschlag auf Grau brachte, war offensichtlich noch eine ganz kleine Menge freien Magnesiumions neben einem bereits deutlichen Überschuß an Reagens in der Lösung, und diese reagierten dann weiter.

Wenn man also ziemlich schnell mit Wasser (Magnesium) in das Reagens titriert, schlägt der Indicator von Grün nach Rot in dem Augenblick um, in dem die hierzu nötige Konzentration an freiem Magnesiumion erreicht ist; dieser Umschlag geht rascher als die Komplexbildung; es ist also, wenn er eintritt, noch eine merkliche Menge an freiem ÄDTA vorhanden, und deshalb geht der Umschlag zurück. Man ist gewarnt und titriert mit der nötigen Vorsicht fertig.

Durchführung einer Härtebestimmung im Wasser

Reagens. Man löst 11 g Äthylendiamintetraessigsäure (oder 14,5 g quaternäres Salz) in etwa 200 ml Wasser mit 80 g Borax und 2 g Natriumcarbonat (wasserfrei) (kein Carbonat für das Salz) und gibt 1 g Magnesiumoxyd zu, das rasch in Lösung geht; dieser Zusatz bewirkt einen kräftigen Farbumschlag auch bei magnesiumarmen Wässern. Nach dem Abkühlen wird zum Liter verdünnt. Man ermittelt mit einer bekannten Ca- oder Mg-Lösung den Gehalt und stellt auf genau 0,01 molar ein.

Indicator, fest, unbegrenzt haltbar. Als „Verdünnung" dienen Natriumchlorid oder -sulfat (wasserfrei) oder, besonders gut, Rohrzucker. — 1 Teil Eriochromschwarz T und 0,2 Teile Methylrot werden mit etwa der gleichen Menge „Verdünnung" innig verrieben, und dann wird unter ständigem, weiterem Verreiben mehr Verdünnung zugegeben, bis 50 Teile erreicht sind. Der Indicator wird aus einer Streuflasche mit einer einzigen, nicht zu engen Öffnung zugegeben (kein Siebdeckel); er löst sich in dem alkalischen Reagens augenblicklich zu einer leuchtend grünen Lösung; der Kontrastfarbstoff Methylrot macht den Umschlag viel deutlicher: Grün Grau—Rotviolett statt Blau—Violett.

Arbeitsweise. Man verwendet eine Bürette von 50 oder 100 ml für das Wasser und eine von 10 ml für das Reagens, legt von diesem 2 ml Reagens vor und gibt Indicator zu, so daß sich eine leuchtend grüne Lösung bildet; diese titriert man mit dem Wasser bis zum Umschlag nach Grau (oder ganz schwach Rosa) und gibt sofort etwas mehr Reagens zu; erst dann liest man die Wasserbürette ab; dadurch schützt man den Indicator vor der Zersetzung in einer Lösung ohne Reagensüberschuß. Nach dem Ablesen der Wasserbürette und der erhöhten Reagensmenge kann man diese erneut mit dem Wasser titrieren und in dieser Form eine ganze Reihe von Einzelwerten mit sehr geringem Materialverbrauch erhalten[3].

Die in Tab. 1 als Beispiel angegebene Bestimmung, die sicher auf 0,15% genau ist, hat ein unerfahrener Beobachter durchgeführt; erhöht man die Reagensmenge jedesmal nur um 0,5 ml, so kann man 10 Einzelbestimmungen ohne Nachfüllen der Bürette ausführen.

Tabelle 1

Vorgelegt ml Reagens	Verbraucht ml Wasser	100 ml Wasser = ml Reagens
2,0	29,0	6,90
4,0	57,9	6,91
6,0	87,0	6,90
8,0	116,2	6,88
10,0	145,2	6,89
12,0	174,1	6,90
42,0	609,4	6,892

Eine andere Ausführungsform des gleichen Verfahrens dürfte dann von Vorteil sein, wenn zahlreiche Wasserproben an den Entnahmestellen selbst geprüft werden sollen, um damit zu entscheiden, welche von ihnen zur genaueren Analyse in das Laboratorium zu schicken sind. Wenn man eine etwas größere Menge Reagens in einem Meßzylinder von 250 ml vorlegt und wenig Wasser zuschüttet, dann erhält man zunächst eine smaragdgrüne Lösung. Gibt man mehr Wasser zu, *ohne besonders durchzumischen*, dann bildet sich auf der grünen Lösung eine schmale, rosa Schicht, und mischt man nun durch, so wird die Gesamtlösung entweder grau, dann ist die Bestimmung beendet, oder nochmals rein grün, dann fehlt noch ein wenig Wasser, und es ist leicht, den Versuch genau zu beenden.

Für Feldversuche braucht man als Ausrüstung nur den Meßzylinder und einige Röhrchen, in die man je etwa 500 mg von folgendem, *festen* Einheitsreagens eingewogen hat: Die angegebenen, für die Bereitung von einem Liter Reagenslösung nötigen Stoffe werden mit 2 g des festen Indicators innig verrieben.

Tabelle 2

Einwaage mg Reagens	Verbrauch ml Wasser	100 ml Wasser = mg Reagens
535	122	437
511	122	420
513	114	450
515	126	410
2,074 g	484 ml	428,5 mg/100 ml

Versuche mit dem *festen Einheitsreagens* ergaben die in Tab. 2 angeführten Werte.

Der größte Fehler einer Einzelbestimmung beträgt danach etwa 5% vom Sollwert; das ist bei Härtebestimmungen ohne wesentliche Bedeutung, auch 10% wären, zum mindesten bei orientierenden Proben durchaus erträglich. Die Vorzüge dieser Arbeitsweise würden somit dann voll zur Geltung kommen, wenn man das Reagens nicht mehr zu wägen brauchte, das heißt, wenn eine Fabrik sich entschließen könnte, Pastillen konstanten Gewichtes zu pressen oder Dragées herzustellen; ein beträchtlicher Zuckerzusatz ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Beratung für die Herstellung der Pastillen steht Interessenten gern und kostenfrei zur Verfügung.

Literatur

[1] Goldstein, D.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 339 (1959). — [2] Hahn, F. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 583 (1950); vgl. diese Z. **134**, 215 (1951/52). — [3] Hahn, F. L.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 400 (1953); vgl. diese Z. **143**, 122 (1954).

Prof. Dr. F. L. Hahn, Angel Urraza 718—303, México 12, D. F., Mexiko

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. H. Malissa und A. A. Benedetti-Pichler, *Anorganische qualitative Mikroanalyse*, VII, 333 Seiten mit 55 Abbildungen. (A. A. Benedetti-Pichler, Monographien aus dem Gebiete der qualitativen Mikroanalyse, 1. Band.) Springer-Verlag, Wien 1958, Preis 49,— DM.

In weitem Bogen umspannt der vorliegende Band das Gebiet der qualitativen Mikroanalyse. Nach einer Definition der Begriffe werden auf etwa 50 Seiten die allgemeinen Arbeitsmethoden beschrieben und durch Abbildungen erläutert. In dem Abschnitt Nachweisproben werden Kristallfällungen, Tüpfelproben, Schmelzproben, Leuchtproben und Abdruckverfahren behandelt. Von besonderem Wert erscheinen die Empfindlichkeitstabellen. Hier werden von Kationen und Anionen Nachweisreagentien, Störungen und Grenzkonzentrationen in übersichtlicher Form aufgeführt. Es folgen auf über 100 Seiten die Beschreibungen der Nachweisproben in knapper Form. Den letzten Teil bilden systematische Untersuchungen beginnend mit den Vorproben und fortführend über Trennungsgänge für Kationen und Anionen zu speziellen Analysenverfahren, z. B. für Stahl, Glas, Silicate usw. Die Literatur ist abschnittsweise zusammengefaßt. Häufigere Hinweise könnten hier nützlich sein. So findet man weder unter mikroskopischer Vorbereitung noch unter mikroskopischer Untersuchung einen Hinweis auf die Geilmannschen „Bilder zur qualitativen Mikroanalyse", wohl aber unter dem Abschnitt für spezielle Nachweise, wo allerdings nur die Auflage von 1934 angeführt ist.

Den Verff. ist es gelungen, ein sehr lesenswertes Buch zu schreiben, das auch mit gutem Erfolg zum Nachschlagen bei der praktischen Arbeit benutzt werden kann. W. Schneider

Die Fehler der Röntgenspektralanalyse untersuchen I. D. Ševaleevskij, V. V. Nalimov und E. E. Vainštein[1] am Beispiel der *Zirkonium- und Hafniumbestimmung* mittels einer vierzweigigen Anode. Nach der Prüfung der normalen Streuung der Ergebnisse wird die Gesamtstandardabweichung auf zwei Größen zerlegt: 1. Reproduzierbarkeitsfehler σ_v, welcher die Streuung der Ergebnisse um einen, im kurzen Zeitintervall erhaltenen Durchschnittswert charakterisiert; 2. durch andere Faktoren bedingte Fehler σ_t. Beide Größen σ_v und σ_t ergeben sich als konzentrationsabhängig. Den wesentlichen Anteil an σ_v haben die Ungleichmäßigkeit und die Verschiebung des Brennflecks auf der Anodenoberfläche mit ungleichmäßig aufgetragener Probe, wie auch die Fehler beim Ausphotometrieren des Filmes. Durch Zerlegen der Größe σ_t auf σ_{vt}, bedingt durch variierende Auftragung der Probe und $\sigma_{t'}$, bedingt durch andere unkontrollierte Einflüsse, wurde festgestellt, daß neben σ_{vt} auch $\sigma_{t'}$ eine wichtige Rolle spielt. Durch Änderung der Kathodenheizstromstärke, des Vakuums, des Elektrodenabstandes, besonders aber der Entwicklungsbedingungen, ergibt sich eine parallele Verschiebung der Eichkurve. Das ermöglicht die Bestimmung nach einer Eichkurve, deren Lage mit einer Eichprobe geprüft wird. Die Eichkurve soll verschoben werden, wenn die Abweichung der Eichprobe den Wert $\pm 2\sqrt{\frac{\sigma_v^2}{n \cdot m} + \frac{\sigma_{vt}^2}{m}}$ übertrifft (m die Zahl der parallel aufgetragenen Proben, n die Zahl der Bestimmungen für jede einzelne

Auftragung). Falls die Abweichung $\pm 2\sqrt{\frac{\sigma_{\bar{v}}^2}{n \cdot m} + \frac{\sigma_{vt}^2}{m} + \sigma_{t'}^2}$ beträgt, sollen die Messungen wiederholt werden. Zur Steigerung der Genauigkeit bei der Anwendung der vierzweigigen Anode ist es zweckmäßig, $m = 2$ und $n = 2$ für die Eichprobe und die zu untersuchende Probe zu verwenden. Ohne Anwendung der Eichprobe hat $n > 2$ bei $m = 1$ praktisch keinen Einfluß auf die Genauigkeit, weil dadurch der Wert $\sigma_{vt}^2 + \sigma_{t'}^2$ nicht vermindert wird.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 396—403 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau.

Damjana Vukanović

Flammenphotometrie. W. Degenhard[1] bringt in leicht verständlicher Darstellung die *Grundlagen der Flammenphotometrie* und stellt die verschiedenen Zerstäuber- und Brennertypen in ihrer Funktion und Anwendungsmöglichkeit, speziell im Hinblick auf klinische Probleme, gegenüber. Der Verf. teilt weiter mit, daß Filterinstrumente vornehmlich in Verbindung mit indirekten Zerstäubern und laminaren Flammen benutzt werden. Universeller anwendbar sind Monochromatoren zur Lichtzerlegung. Abschließend diskutiert der Verf. einige bekannte Störungen bei flammenphotometrischen Bestimmungen.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **7**, L117—L125 (1959). Carl Zeiß, Oberkochen.

F. Rosendahl

Um eine Klärung in der Frage des *Störungsmechanismus bei flammenphotometrischen Bestimmungen* herbeizuführen, hat S. Fukushima[1] Versuche mit getrennter Zerstäubung und Untersuchungen der Ortsabhängigkeit der Emission in der Flamme angestellt. Der Verf. geht dabei von der Annahme aus, daß bei getrennter Zerstäubung alle Störungen entfallen, die ihre Ursache bis einschließlich zum Verdampfungsprozeß haben. Störungen, die durch Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes in der Gasphase oder durch Flammentemperaturänderungen hervorgerufen werden, müssen bei getrennter Zerstäubung unverändert bleiben. Die Untersuchung der Ortsabhängigkeit der Emission läßt dann eine weitere Einschränkung der Störungsursache zu. Der Verf. demonstriert seine Untersuchungsmethode an den *Störungen der Calciumbestimmung durch Aluminium-, Borat-Phosphat- und Sulfationen* und zeigt, daß die erheblichen Schwächungen der Calciumintensität durch die Gegenwart der Störionen ganz oder bis auf einen vernachlässigbaren Rest unterbleiben, wenn das Calcium und das Störion aus zwei getrennten, parallelgeschalteten Zerstäubern in die Flamme zugeführt werden. Außerdem nimmt bei gemeinsamer Zerstäubung mit zunehmendem Abstand von der Brenneröffnung die Störung ab. Der Verf. schließt aus diesen Daten, daß die Calciumbeeinflussungen durch eine Behinderung der Verdampfung durch die Bildung schwerflüchtiger Verbindungen hervorgerufen wird. Als praktischer Hinweis ist der Arbeit zu entnehmen, daß die Störungen durch Sulfat-, Phosphat- und Borationen erheblich verringert werden können, wenn man zur Analyse nur Licht aus der Flammenspitze heranzieht. — Für seine Untersuchung benutzte der Verf. einen Méker-Brenner, der mit einem 15 cm langen Glas-Schutzrohr von 1,5 cm ⌀ umgeben war und der von zwei parallelgeschalteten Zerstäuberkammern versorgt wurde. Die Flamme bildete der Verf. quer auf den Eintrittspalt des Monochromators ab, um so die verschiedenen Regionen bequem ausblenden zu können.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 596—618. Univ. Osaka (Japan). F. Rosendahl

Um die *hohe Flammentemperatur einer Cyan-Sauerstoff-Flamme* zur Lichtanregung in der Flammenphotometrie ausnutzen zu können, haben K. Fuwa, R. E. Thiers und B. L. Vallee[1] einen *speziellen Brenner* konstruiert, bei dem die Hauptflamme, die die Lösung zerstäubt und anregt, ringförmig von einem System

von kleinen Hilfsflammen umgeben ist. Die Hauptflamme ist in der Höhe und Seite in bezug auf die Lösungsmittelcapillare justierbar. Die ganze Brennereinheit ist von einer Kühlschlange umgeben. Konstruktionseinzelheiten entnehme man dem Original. Dieser Brenner erlaubt durch die Anordnung der Hilfsflammen, daß das im Molverhältnis 1:1 zugeführte Cyan-Sauerstoffgemisch in der Hauptflamme mit einer Strömungsgeschwindigkeit zugeführt wird, bei der in normalen Brennern die Flamme sich selbst ausbläst, die aber für eine genügende Zerstäubung notwendig ist. Die Verff. weisen besonders darauf hin, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches (für die Haupt- und Hilfsflammen), die Einstellung des 1:1 Molverhältnisses und die Zufuhr der Probenlösung experimentell optimal eingestellt und genau eingehalten werden müssen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1419—1421 (1959). Havard Med. School und Peter Bent Brigham Hosp., Boston, Mass. (USA). F. Rosendahl

Papierchromatographie. *Zur quantitativen Papierchromatographie* teilen A. Lacourt und P. Heyndryckx[1] eine *Variante* mit. An die Stelle der quantitativen Elution der Flecke mit geeigneter anschließender Bestimmung tritt eine direkte Titration auf dem Papier. Die Methode wird am Fall des Zinks eingehend beschrieben. Die Zinkchloridprobe (in 1 : 1-Salzsäure) wird mit Methyläthylketon, das mit Wasser gesättigt ist, absteigend chromatographiert. Die Lage des Zinks entnimmt man einem Vergleichschromatogramm mit bekannter Zinkmenge, nachdem man das Element mit Dithizon sichtbar gemacht hat. Die Flecke werden aus den Streifen (30 × 1 cm, Whatman-Papier Nr. 4) ausgeschnitten und in das Titrationsgefäß gegeben. Nach dem Zufügen von 6 Tr. Pufferlösung (Ammoniak-Ammoniumchlorid), 8 Tr. frischer, gepufferter Eriochromschwarz T-Lösung und 5 ml Wasser wird mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag nach Blau titriert. Zur besseren Endpunktserkennung vergleicht man die Probelösung mit einer nicht austitrierten und einer übertitrierten Vergleichslösung. Die Ergebnisse sind in Anbetracht des geringen Aufwands bei dem Verfahren gut und reproduzierbar. Wegen der relativ hohen Blindwerte wird die direkte Titration erst oberhalb 4 μg *Zn* empfohlen. Auf dieselbe Art lassen sich *Zink neben Kobalt und Kupfer* nach vorangegangener papierchromatographischer Trennung und Kobalt sowie Kupfer selbst titrieren. *Vanadium(V)* und *Molybdän(VI)* werden mit Bleinitrat und Diphenylcarbazon als Indicator bei p_H 7 mit gutem Erfolg direkt bestimmt. Nach dieser einfachen Methode dürften noch weitere Elemente zu bestimmen sein.

[1] Microchemic. J. **3**, 181—189 (1959). Univ. Brüssel (Belgien). E. Bankmann

Die grundlegenden Untersuchungen über das Verteilungsverhalten von Metallnitraten bei der Papierchromatographie setzen A. S. Kertes und A. Beck[1] in einer 5. Mitteilung[2] fort, die die Verwendung von Ammoniumthiocyanat als Komplexbildner behandelt. Laufmittel sind Methylisobutylketon (MIBK), Diisopropyläther (DIPÄ) und Isoamylalkohol (IAA). die mit wäßrigen Lösungen von wechselndem Ammoniumthiocyanat- und Salpetersäuregehalt gesättigt sind. Brauchbare Ergebnisse werden nur in den Systemen MIBK-HNO_3-NH_4SCN-H_2O, IAA-HNO_3-NH_4SCN-H_2O und IAA-NH_4SCN-H_2O erhalten, während in den Systemen MIBK-NH_4SCN-H_2O, DIPÄ-HNO_3-NH_4SCN-H_2O und DIPÄ-NH_4SCN-H_2O die R_f-Werte beinahe aller untersuchter Kationen (59 Elemente) null oder annähernd null sind. Die drei erstgenannten Laufmittelsysteme werden zur Deutung der papierchromatographischen Befunde systematisch untersucht, indem man die Verteilung des Thiocyanats und der Salpetersäure zwischen wäßriger und organischer Phase nach der früher[2] beschriebenen Arbeitstechnik bestimmt (die Salpetersäure wird potentiometrisch titriert und das Thiocyanat colorimetrisch durch die Reaktion mit dreiwertigem Eisen ermittelt). Die Ergebnisse sind in Form der Verteilungskoeffizienten

in Tabellen zusammengefaßt. Bei IAA ist die Thiocyanatverteilung (ohne HNO_3) bis etwa 2 m Ausgangskonzentration konstant. Salpetersäure (immer etwa 1 m) zeigt nur einen geringen Einfluß auf die Thiocyanatverteilung, das dabei im wesentlichen als freie Rhodanwasserstoffsäure vom IAA extrahiert wird. Die R_f-Werte von 38 Elementen in IAA ohne und mit HNO_3 sind in einer Tabelle zusammengestellt. Bei den 21 restlichen Elementen sind die R_f-Werte praktisch null, außer bei Molybdän, Vanadium und Titan, die Aufspaltung in mehrere Flecke („multispot") und auch „Schwanzbildung" zeigen. Die Elemente mit $R_f \sim 0$ bilden entweder in Wasser und Alkohol unlösliche Thiocyanate (z. B. Silber, Thallium, Blei) oder Thiocyanate bzw. Nitrate, die mit Alkohol nicht extrahierbar sind wie die Alkali- und Erdalkalimetalle. Ohne HNO_3 sind die R_f-Werte aller Kationen bis etwa 2 m Thiocyanat annähernd null, außer bei Arsen, Antimon, Gold und Palladium. Größere R_f-Werte bei höheren SCN-Konzentrationen sind auf die Wasserfront zurückzuführen, d. h. hier wandern die Kationen mit der Wasserfront. Viele der angeführten Elemente bilden mit Thiocyanat leicht Komplexe (z. B. Eisen, Quecksilber, Zink u. a.), doch scheinen sie auf Grund ihres niedrigen R_f-Wertes nur geringe Löslichkeit in dem wenig polaren Alkohol zu besitzen. Mit HNO_3 sind die R_f-Werte höher oder gleich. Mit MIBK ohne Salpetersäure als Laufmittel haben praktisch alle untersuchten Elemente $R_f = 0$, da Thiocyanat nur sehr wenig von MIBK extrahiert wird. Der Zusatz von HNO_3 resultiert bei einigen Kationen in größeren R_f-Werten, doch ist insgesamt gesehen die Anwendbarkeit chromatographischer Trennungen in diesem System begrenzt. Bei Äthern als Laufmittel (hier DIPÄ) wird durchweg $R_f = 0$ gefunden. Die mitgeteilten Ergebnisse könnten für die weitere Entwicklung analytischer Trennungsmethoden von Nutzen sein.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 362—371 (1959). The Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). — [2] Frühere Mitteilungen: KERTES, A. S., u. Mitarb.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 62, 489, 496 (1958); Bull. Research Council Israel **7A**, 138 (1958); vgl. diese Z. **165**, 66 (1959); **169**, 430 (1959). E. BANKMANN

Der Nachweis von Flecken verschiedenster organischer Verbindungen auf Papierchromatogrammen mit Joddampf hat den Nachteil, daß der Papieruntergrund ebenfalls braun gefärbt wird. Diese Schwierigkeit läßt sich nach S. C. PAN[1] umgehen, wenn man das Chromatogramm zuvor mit Salzen mit sauren Eigenschaften, wie Ammoniumsulfat, Aluminiumsulfat u. a. imprägniert. Die organischen Substanzen, z. B. *Lipoide* wie *Ölsäure, Cholsäure* und *Cholesterin, Alkaloide* einschließlich *Yohimbin* oder *Nicotin* und *stickstoffhaltige Verbindungen* wie *p-Anisidin* und *Tryptophan* als auch *Methionin* und *Gluthathion* werden wie zuvor tief gefärbt, während der Untergrund praktisch weiß bleibt. Aluminiumsulfat ist am geeignetsten. — *Arbeitsweise.* Das trockene Chromatogramm wird beidseitig mit wäßriger Aluminiumsulfatlösung (20 g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ in 100 ml) besprüht. Nach dem Trocknen wird der Papierstreifen über Nacht (mindestens 3 Std) in ein Gefäß eingehängt, auf dessen Boden einige Jodkristalle liegen. Danach läßt man den Streifen wenigstens 1 Std in Luft hängen, um oberflächlich anhaftendes Jod zu entfernen. Nach dem Besprühen mit 0,5%iger Stärkelösung erscheinen tiefblaue Flecke auf hellblauem Untergrund, die mindestens 1 Monat lang sichtbar bleiben.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 433 (1959). Squibb Inst. Med. Res., New Brunswick, N.J. (USA). E. BANKMANN

Über amperometrische Titrationen mit 2-Mercaptobenzthiazollösungen berichten JU. I. USATENKO und G. E. BEKLEŠOVA[1]. Während J. ČÍHALÍK und E. KUDRNOVSKÁ-PAVLÍKOVÁ[2] diese Titrationen mit der Quecksilbertropfelektrode als Indicatorelektrode ausgeführt haben, verwenden USATENKO und BEKLEŠOVA[1] die rotierende Platinelektrode. Zur *Bestimmung von Silber* wird die zu untersuchende Lösung

(0,2—10 ml) mit 0,1 m Ammoniumnitratlösung auf 30 ml verdünnt und mit einer 0,05 m bzw. 0,005 m Lösung von Mercaptobenzthiazol (MBT) in 0,1 m Kalilauge bei einer angelegten EMK von 0,5 V titriert. Die Titration kann im p_H-Bereich 3—7 durchgeführt werden (Acetat- oder Boratpuffer). Die Methode liefert gute Werte im Konzentrationsbereich von 0,05—10 mg Ag, bei höheren Konzentrationen stört der sich auf der Platinelektrode abscheidende Niederschlag von Silber-mercaptobenzthiazolat. Die Titration verläuft aber auch gut in schwach ammoniakalischer Lösung (10—15 ml einer 2 m Lösung[2]). In diesem Falle stören auch Cl^-, Ni^{2+} und Zn^{2+} nicht. Bei Ammoniaküberschuß kann auch eine äquivalente Menge von Kupferionen zugegen sein. Wenn die Lösung mehr Kupfer enthält, wird das Silber mit verd. Salzsäure gefällt, der Niederschlag abfiltriert und ohne Waschen auf dem Filter in konz. Ammoniak gelöst. Die Lösung und die Waschflüssigkeit werden im Kolben, in welchem die Fällung durchgeführt worden ist, gesammelt, mit Salzsäure bis zum Beginn der Fällung neutralisiert, mit 5 ml 2 m Ammoniak versetzt und titriert. — Bei der *Bestimmung von Kupfer* wird bei Gegenwart von Ammoniumionen genau zweimal soviel MBT für die gleiche Menge Kupfer gebraucht als bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen. Den entsprechenden Niederschlägen können demnach folgende Bruttoformeln zugeschrieben werden: ohne NH_4^+-Ionen $C_7H_4NS_2Cu(OH)$, bei Gegenwart von NH_4^+-Ionen $(C_7H_4NS_2)_2Cu$. Die Titration von Kupfer in schwach saurer Lösung liefert zu hohe Werte, ein größerer Ammoniaküberschuß stört die Schärfe des Umschlages. Gute Werte erhält man bei Titration von 2 ml $CuSO_4$-Lösung in 0,02—1,5 m Ammoniumchloridlösung. Die Anwesenheit eines 100fachen Überschusses an Seignettesalz stört die Titration nicht.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 512—515 (1959) [Russisch]. Chem.-technol. Inst. Dnepropetrovsk (UdSSR). — [2] Chem. Listy **49**, 1640 (1955); **51**, 76 (1957); vgl. diese Z. **152**, 283 (1956); **158**, 367 (1957). Lydia Killer

Die Analyse binärer Radionuklid-Mischungen führen K. J. Öbrink und H. R. Ulfendahl[1] mit Hilfe der *γ-Spektrometrie* mit einem *Einkanal-Impulshöhen-Analysator* aus. Die Nachweisgrenze läßt sich nach Angaben der Verff. herabdrücken, wenn die Impulshöhenverstärkung sehr genau konstant gehalten werden kann. Die Verff. bestätigen, daß für diese Zwecke Photovervielfacherröhren mit Silber-Magnesium-Dioden ungeeignet sind, und teilen ihre Erfahrungen bei der Analyse von $^{51}Cr/^{131}J$- bzw. $^{24}Na/^{42}K$-Mischungen mit RCA-6655-Röhren mit.

[1] Int. J. appl. Radiat. **5**, 99—105 (1959). Univ. Uppsala (Schweden).
Klaus Brodersen

Über den Extraktionsmechanismus bei Verteilungsverfahren in der anorganischen Analyse berichten H. Specker, M. Cremer und E. Jackwerth[1] in einer ausführlichen, zusammenfassenden Darstellung. Verteilungssysteme mit extrem hohen Verteilungskoeffizienten, wie z. B. die Extraktion von Eisen(III)-ionen aus salzsaurer Lösung mit Triamylphosphat ($K = 10^6$) lassen sich analytisch nicht voll ausschöpfen; auch die übrigen Elemente werden in größerem Maße mitextrahiert und die Selektivität nimmt ab. Für die Praxis verzichtet man auf eine quantitative Abtrennung des Hauptbestandteiles ($\sim 99{,}9\%$) und hält so in der Spurenanalyse die Spuren vollständig in der wäßrigen Phase zurück. Größere Selektivität erhält man weiterhin, indem man die wäßrige Phase grundlegend ändert. Das wird am Beispiel der Extraktion von Eisen(III)-ionen aus Lithiumchloridlösung gezeigt[2]. Zur Bestimmung der Zusammensetzung anorganischer Verbindungen werden zwei neu entwickelte Verfahren angegeben: die Anwendung des Verfahrens der kontinuierlichen Variation bei Extraktionen und konduktometrische Extraktionstitrationen. Beide Verfahren liefern bei etwa 50 untersuchten Verbindungen übereinstimmende Ergebnisse. Die Bestimmung der Zahl

koordinativ gebundener Solvens-Molekeln wird nach der Methode von H. A. C. McKay[3] und durch sinnvolle Abwandlung der oben beschriebenen Verfahren durchgeführt[4]. Die so ermittelten Verbindungen in organischen Lösungsmitteln entsprechen mit einer Ausnahme den aus der Literatur entnommenen Zusammensetzungen der in reiner Form isolierten Solvensaddukte von Metallverbindungen. Die Untersuchungen ergeben einige neue Trennverfahren und analytische Bestimmungsmöglichkeiten[5].

[1] Angew. Chem. **71**, 492—499 (1959). Inst. Spektrochem. angew. Spektroskop., Dortmund-Aplerbeck. — [2] Doll, W., u. H. Specker: diese Z. **161**, 354 (1958). — [3] Progr. Nucl. Energy, Ser. III, Process Chemistry **1**, 122 (1956). — [4] Jackwerth, E., u. H. Specker: diese Z. **168**, 340 (1959). — [5] Jackwerth, E., und H. Specker: diese Z. **167**, 269 (1959). H. Specker

Die thermometrische Titration in geschmolzenen Salzen wird von J. Jordan, J. Meier, E. J. Billingham jr. und J. Pendergrast[1] untersucht. Grundsätzlich sind Fällungs-, Komplexbildungs- und Redoxreaktionen möglich. Die Analysen lassen sich rasch und mit ausreichender Genauigkeit durchführen. Als Beispiel wird die argentometrische Bestimmung von Chlorid in einer Schmelze von $LiNO_3$ (34%) und KNO_3 gebracht. Die Konzentration an Cl^--Ionen liegt zwischen $8 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-2}$ m. Zum Titrieren dient eine 1—1,5 m Lösung von $AgNO_3$ in der gleichen Salzschmelze. Die Titration, bei der sich ein weißer Niederschlag von AgCl bildet, wird bei 158° C durchgeführt. Die Apparatur zur thermometrischen Titration in wäßriger Lösung wird sinngemäß für das Arbeiten mit geschmolzenen Salzen abgeändert. Der Temperaturgang wird automatisch registriert. Die Temperaturänderung beträgt 0,01—0,5° C, die Genauigkeit 1—2%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1439—1440 (1959). State Univ., University Park, Pa. (USA). G. Denk

Analysengänge. *Im qualitativen Analysengang* tritt nach Untersuchungen von R. Andrews, L. S. Bark und W. M. Dowson[1] *eine Oxydation von Schwefelwasserstoff zu Sulfat durch Nitrationen* und damit eine Mitfällung von Erdalkalien bei der Schwefelwasserstoffgruppe *nicht* ein, wenn man nach einer der beiden folgenden Methoden verfährt: 1. Man fällt das As^{5+} aus heißer 6 n salzsaurer Lösung, die nicht mehr als 0,1 m an NO_3^- ist, mit H_2S. — 2. Man reduziert zunächst As^{5+} zu As^{3+} durch Zugabe von 5—10 Tr. 20%iger Ammoniumjodidlösung zu 2 ml der schwach sauren siedenden Probelösung. Auch bei sehr hohen Nitratkonzentrationen treten dann keine Erdalkaliverluste durch Sulfatbildung auf bzw. können nur andere Ursachen zu Erdalkaliverlusten führen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 552—557. Techn. Coll. Coventry and Derby (England). Klaus Brodersen

Die qualitative anorganische Analyse lehrt M. F. Stubbs[1] seine Studenten nicht durch Angabe eines bewährten Trennungsganges, sondern nur durch Demonstration der chemischen Eigenschaften der einzelnen Ionen. Den Trennungsgang soll und kann der Student nach eigener Wahl finden. Der Verf. berichtet, daß kein Zeitverlust dadurch entstehe, und daß die jüngeren Studenten vom „Analysen kochen" abgehalten und zum Denken erzogen werden.

[1] J. chem. Educat. **36**, 387 (1959). New Mexico Inst. Min. Techn., Socorro, N. M. (USA). Klaus Brodersen

Zur fällungschromatographischen Trennung von Kationen in Form ihrer Sulfide verwenden N. L. Olenovič, A. A. Morozov und E.G. Siricova[1] ein Agar-Agar-Gel als Träger (aus Phyllofora nervosa gewonnen): 2 g des Gels (p_H 8

bis 10) werden mit einer 0,5 1 g Na_2S enthaltenden Wassermenge gekocht, in ein graduiertes Rohr gefüllt und dort gelieren gelassen. Die zu untersuchende Probelösung wird auf die Säule gegeben; die Anwesenheit von Kationen der H_2S- und Ammonsulfidgruppe macht sich durch gefärbte Zonen in der Säule bemerkbar. Für einige Ionen ist die Breite der gebildeten Zonen proportional der Konzentration in der Probelösung.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 509—511 (1959) [Russisch]. Staats-Univ., Odessa, UdSSR.

H. Wunderlich

Zur Bestimmung von anorganischen Salzen in nichtwäßrigen Medien beschreiben R. H. Cundiff und P. C. Markunas[1] in Fortführung früherer Arbeiten[2] eine Methode, die auf einer einfachen Extraktion der durch Umsetzung mit einer starken Säure wie Schwefelsäure freigemachten Säure und anschließender potentiometrischer Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxyd beruht. — *Arbeitsweise.* Man wägt genau 0,5 Milliäquivalente des Salzes in ein 100 ml-Meßkölbchen und löst das Salz in 1 ml Wasser und 2 ml 1 n Schwefelsäure. Falls erforderlich, gibt man weiteres Wasser (bis zu 3 ml) zu, füllt mit Pyridin oder Aceton zur Marke auf und schüttelt kräftig. Das entsprechende Sulfat fällt aus. Dann titriert man einen 50 ml-Anteil der überstehenden klaren Lösung potentiometrisch mit 0,1 n Tetrabutylammoniumhydroxydlösung, wobei man graphisch den Reagensverbrauch gegen Millivolt aufträgt. Der Endpunkt wird um den Blindwert des Lösungsmittels korrigiert. Man erhält zwei oder mehr Potentialsprünge. Die freigesetzte Säure kann mit dem 1. oder 2. Äquivalent der überschüssigen Schwefelsäure zusammenfallen oder einen gesonderten Sprung bzw. mehrere Sprünge geben. Die Methode wird an *Natriumoxalat* in Aceton und *Natriumnitrat* in Pyridin geprüft. Bei der *Oxalsäure-Schwefelsäure-Titration* entsprechen der 1. und 3. Sprung der Neutralisation der Schwefelsäure, der 2. und 4. Sprung der Oxalsäure. Der Mittelwert aus 10 Bestimmungen beträgt 99,80% mit einer Standardabweichung von 0,18. Die entsprechenden Werte für Natriumnitrat sind 99,60% und 0,31. Folgende Salze wurden ebenfalls untersucht (die Zahlen in den Klammern geben die Anzahl Sprünge an): *Dinatriumhydrogenphosphat* (3), *Trinatriumphosphat* (3), *Natriumammoniumhydrogenphosphat* (3), *Dinatriumhydrogenphosphit* (5), *Natriumchlorid* (2), *Natriumbromid* (2), *Natriumnitrit* (3), *Kaliumdichromat* (2), *Kaliumchromat* (2), *Kupfer(II)-acetat* (2), *Nickelacetat* (2), *Uranylacetat* (2), *Kaliumhydrogenphthalat* (Pyridin 3, Aceton 4), *Natriumkaliumtartrat* (3), *Natriumcitrat* (4), *Natriumperchlorat* (2), *Natriumchlorat* (2) und *Uranylzinkacetat* (2). Die Ergebnisse sind gut. Weiterhin ist die Bestimmung von *Natriumnitrat-Nitritgemischen* beschrieben (unter 5° C). Beleganalysen dazu sind mitgeteilt. *Carbonat-* und *Hydroxyd*verunreinigungen stören nicht. Sie lassen sich sogar im Gegenteil nach dieser Methode bestimmen, wenn man eine genau bekannte Menge Schwefelsäure vorlegt. Die Differenz im Verbrauch gegenüber der Bestimmung der reinen Schwefelsäure allein gibt den Gehalt an Carbonat oder Hydroxyd. Die Salze starker Säuren mit schwachen Basen lassen sich direkt mit Tetrabutylammoniumhydroxyd titrieren und sind hier nicht untersucht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 68—73 (1959). R. J. Reynolds Tobacco Co., Winston-Salem, N. C. (USA). — [2] Cundiff, R. H., u. P. C. Markunas: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 506 (1959); Analyt. Chemistry **28**, 792 (1956); **30**, 1450 (1958); vgl. diese Z. **155**, 281 (1957); **168**, 123, 124 (1959). E. Bankmann

Ein Schema für die qualitative Analyse von Anionen beschreiben I. K. Taimni und M. Lal[1] in Fortsetzung der Arbeiten über dieses Thema[2]. Die Verff. haben systematisch untersucht, welche Anionen im Filtrat auftreten, wenn die Probe

mit 10%iger Sodalösung behandelt wird, und geben in tabellarischen Übersichten im Original ihr neues Analysenschema an.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 105—109 (1959). Univ. Allahabad (Indien). — [2] TAIMNI, I. K., u. M. LAL: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 367, 372 (1957); vgl. diese Z. **162**, 375 (1958). KLAUS BRODERSEN

Ein vereinfachtes Schema für die qualitative Analyse anorganischer Substanzen beschreiben I. K. TAIMNI und I. S. ANEJA[1] in Fortsetzung der Arbeiten von I. K. TAIMNI, G. B. S. SAXENA und Mitarb.[2]. Die Verff. haben in ihrem neuen Schema die früheren Tabellen für Kationen- und Anionenanalyse verwendet. In folgenden Punkten weicht das neue Schema[1] von den bisherigen ab: Man behandelt zunächst mit Sodalösung und erreicht so, daß einige Substanzen (z. B. $SrSO_4$) nicht mehr zu den unlöslichen gehören und daß die Prozeduren I und II weggelassen werden können. Der Rückstand wird nur noch durch Schmelzen mit KOH – K_2CO_3 – KNO_3 bzw. $KHSO_4$ aufgeschlossen und nach dem neuen Schema aufgearbeitet.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 141—146 (1959). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Vgl. diese Z. **161**, 372 (1958); **162**, 375 (1958); **169**, 38 (1959); **173**, 160 (1960). KLAUS BRODERSEN

Zur Trennung und zum Nachweis von Halogenid, Pseudohalogenid, Jodid und von Rhodanid in der qualitativen Analyse versetzen V. GENTILI und A. CALDAS[1] die Probelösung, aus der die Ionen S^{2-}, CN^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $S_2O_3^{2-}$ und SO_3^{2-} entfernt sein müssen, mit Silbernitratlösung. Nach dem Auswaschen des Niederschlags wird er mit der doppelten Menge Natriumformiat auf 400° C erhitzt. Dabei laufen folgende Reaktionen ab: $2HCOONa = Na_2CO_3 + CO + H_2$; $2AgHal + Na_2CO_3 - H_2 = 2Ag + 2NaHal - CO_2 - H_2O$; $2AgSCN - 3Na_2CO_3 + 3H_2 = 2Ag + 2NaCN + 3H_2O + 3CO_2 - CO = 2Na_2S$. Der durch Hydrolyse des Natriumsulfids gebildete Schwefelwasserstoff wird mit Bleiacetatpapier nachgewiesen, wodurch die Anwesenheit von Rhodanid sichergestellt ist. Wenn alle flüchtigen Bestandteile ausgetrieben sind, wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und filtriert oder zentrifugiert. Die Lösung wird mit 6 n Essigsäure angesäuert, und etwa noch vorhandener Schwefelwasserstoff verkocht. Die Halogenidionen können dann in üblicher Weise nachgewiesen werden. Mit dem Verfahren kann 1 mg J^-, Br^-, Cl^- oder SCN^- in einer Mischung, die bis zu 100 mg jedes der anderen Ionen enthält, erkannt werden. Der Vorteil besteht vor allem darin, daß sich SCN^- und J^- gegenseitig nicht stören, wie das bei den üblichen Nachweisreaktionen der Fall sein kann.

[1] J. chem. Educat. **36**, 386 (1959). Univ. Rio de Janeiro (Brasilien). G. DENK

Die physikalisch-chemischen Grundlagen und apparativen Neuentwicklungen in der quantitativen Ultramikroanalyse unter besonderer Berücksichtigung klinisch-chemischer und biochemischer Problemstellungen behandelt M. C. SAXE[1]. Ultramikromethoden sind nach der Definition des Verf. solche, die mit 1 ml Ausgangslösung auskommen. Gravimetrische Bestimmungsverfahren sind im Laufe der Entwicklung praktisch verschwunden, dafür treten colorimetrische, potentiometrische, amperometrische und andere physikalisch-chemische Methoden, oft kombiniert mit titrimetrischen Methoden immer stärker in den Vordergrund. Das klassische Instrumentarium der Mikroanalyse genügt den Anforderungen nur sehr unvollkommen. Erst die neuen Kunststoffe wie Polyäthylen, Teflon u. a. ermöglichen die Konstruktion geeigneter Geräte. Das Reinigen der Geräte wird fast völlig vermieden, indem Pipetten und Kuvetten ohne Zwischenreinigung verwendet werden und das übrige Material wie Reagenzröhrchen, Zentrifugenröhrchen und Titrationsbecher nach Gebrauch verworfen wird. Unter den physikalischen und

physikochemischen Grundlagen und in einzelnen Abschnitten beschrieben: Relative Vergrößerung der Oberfläche, Denaturierung von Eiweißen an Oberflächen, Fermentinaktivierung, Immobilisierung an Oberflächen, Anreicherung von oberflächenaktiven Substanzen an Oberflächen, Volumenverminderung durch Verdampfen, Reinheit der Geräte, Verunreinigungen aus der Luft und Filtration. Das Kapitel „Apparative Ausrüstung" behandelt nach allgemeinen Darlegungen folgende Abschnitte: Das Prinzip der Reproduzierbarkeit, Pipetten, Büretten, Rührer, Titrationstisch, Ultramikrophotometer, Zentrifugen, Titrierbecher, Zentrifugen- und Reagensröhrchen und schließlich eine Blut-p_H-Elektrode.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 192—202 (1959). Zentrallab. Kantonsspital, Genf (Schweiz). E. Bankmann

Turbidimetrische Bestimmungen können grundsätzlich auf zwei Arten durchgeführt werden: durch Vergleich mit Trübungsstandards oder durch Titration. Während die erste Methode große Schwierigkeiten aufweist, lassen sich nach den Betrachtungen von R. B. Fischer, M. L. Yates und M. M. Batts[1] über die Rolle der Keimbildung und des Kristallwachstums durch Titration unter gewissen Voraussetzungen befriedigende Ergebnisse erzielen. Es sind dies a) die fortdauernde Keimbildung auf Kosten des Kristallwachstums, b) vermindertes Ausflocken und Absitzen des Niederschlags und c) eine vermehrte Keimbildung, die eine höhere optische Dichte bedingt und damit die Bestimmung kleinerer Mengen erlaubt. Es wird gezeigt, daß häufig durch die Anwesenheit einer kleinen Menge nichtionogener oberflächenaktiver Substanzen obige Forderungen in beträchtlichem Maße erfüllt sind. Offenbar werden diese Substanzen vom Niederschlag adsorbiert und verhindern oder verringern dadurch das Kristallwachstum. Die Wirkung dieser Substanzen ist selektiv, d. h. in einigen Systemen ist sie sehr ausgeprägt, und in anderen ist sie nicht vorhanden. Folgende Beispiele werden kurz beschrieben: *Bariumsulfat*. Tergitol und Triton bewirken eine deutliche Erhöhung der optischen Dichte; dennoch bleibt die Endpunkterkennung schwierig. Bei der Fällung von *Bleichromat* oder *Bleimolybdat* haben die beiden Substanzen keinen sichtbaren Einfluß. Beim letzten ist dagegen die Zugabe von Dextrin vorteilhaft. Beim *Bleicarbonat* ist die Wirkung sehr ausgeprägt. Eine leichtere Endpunktsfindung ist hier auch durch die Anwendung von konzentrierterem Fällungsreagens möglich. *Calciumoxalat* zeigt in Gegenwart der beiden Detergentien erhöhte optische Dichte, so daß sehr kleine Calciummengen bestimmbar werden. Der Effekt ist jedoch nicht völlig reproduzierbar. Beim *Silberchlorid* ist die Zugabe der beiden oberflächenaktiven Verbindungen ohne Einfluß. Gelatine verhindert die Endpunktserkennung völlig; ebenso ist Dextrin nachteilig. *Nickeldiacetyldioxim* bildet mit Triton oder Tergitol, besonders in Gegenwart von Gelatine eine ziemlich stabile Suspension; das häufig zu beobtende Kriechen des Niederschlags wird unterdrückt. Beim *Calciumfluorid* wird die Genauigkeit der Bestimmung durch die Zugabe wesentlich verbessert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 501—505 (1959). Univ. Bloomington, Ind. (USA). E. Bankmann

Zur Kupfer/Cadmium-Trennung bei quantitativen Analysen ohne Verwendung von Cyanid gibt S. Sanyal[1] eine neue Methode an, die auf der Löslichkeit von Cadmiumsulfid in heißer verd. Schwefelsäure beruht, während Kupfersulfid unter diesen Bedingungen unlöslich bleibt. Die Trennung läßt sich auch als *Tüpfelnachweis* wie folgt ausführen: 1 Tr. der Probelösung wird auf Filtrierpapier mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Der Fleck wird dabei schwarz (CuS). Der Zusatz von einigen Tropfen kochender verd. Schwefelsäure führt zur Ausbildung

eines Ringes um den schwarzen Fleck, der, im feuchten Zustand mit H_2S-Gas behandelt, an der Gelbfärbung (CdS) die Anwesenheit von Cadmium erkennen läßt.

[1] J. chem. Educat. **36**, 387 (1959). Rajendra Coll., Chapra, Bihar (Indien).
KLAUS BRODERSEN

Die Verwendung von Adsorptionsindicatoren für die Komplexometrie schlagen F. SIERRA, G. ASENSI und C. SÁNCHEZ-PEDREÑO-MARTÍNEZ[1] vor. Nach ausführlicher theoretischer Erörterung dieses Problems und Diskussion der Grundlagen und des Mechanismus der Indikationsreaktionen führen die Verff. einige praktische Beispiele an. Durchgeführt werden die direkte komplexometrische Titration von Hg^{2+} und Hg_2^{2+} in Gegenwart von Ag^+ mit *Diphenylcarbazon* oder Fe^{3+}-*o-Dianisidin* als Indicator und die Fällungstitration von Ag^+ *neben Hg mit Jodid* oder *Bromid* und *o-Dianisidin* oder J_2-*o-Dianisidin* als Indicator. Analysenergebnisse sind angeführt.

[1] An. Soc. españ. Fisica Quím., Ser. B, **55**, 365—376 (1959). Inst. „Alonso Barba" Fac. Ciencias, Murcia (Spanien). IRMGARD PFITZER

Über das Verhalten von Adsorptionsindicatoren bei Fällungsmaßanalysen, bei denen gleichzeitig zwei unlösliche Salze gefällt werden, haben F. BURRIEL-MARTÍ und M.-I. CARNICERO[1,2] Untersuchungen angestellt. Die untersuchten Indicatoren sind Eosin und Fluorescein, die geprüften Doppelfällungen die Reaktionen zwischen Barium- und Strontiumhalogeniden (Chlorid, Bromid und Jodid) mit Silbersulfat. Die wesentlichen Ergebnisse sind[1]: Die bei der Fällung von Bariumchlorid mit einem Sulfat im Sinne der Theorie von FAJANS entstehenden Komplexe $[BaSO_4]Ba^{2+}$ adsorbieren die Indicator-Ionen nur, wenn gleichzeitig Ag^+-Ionen zugegen sind. Barium- und Strontiumsulfat nehmen die Ag^+-Ionen bei der Fällung mit Silbersulfat auf. Die Adsorption der Ag^+-Ionen bewirkt, daß man bei der Titration der Erdalkalihalogenide *mit* Silbersulfatlösung zu niedrige, bei der umgekehrten Titration zu hohe Resultate erhält. Man kommt aber zu nahezu theoretischen Resultaten, wenn man der zu untersuchenden Lösung von vornherein das entgegengesetzte Ion in einer gewissen Konzentration zusetzt, also der $BaCl_2$-Lösung etwas Na_2SO_4-Lösung, der Ag_2SO_4-Lösung etwas NaCl-Lösung. Das Gesagte gilt für $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2, $SrCl_2$, $SrBr_2$ in gleicher Weise: Strontiumjodid verhält sich dagegen insofern abweichend, als bei der Titration von SrJ_2-Lösung mit Ag_2SO_4-Lösung unter Verwendung der Indicatoren von Eosin oder Fluorescein genau die theoretischen Werte erhalten werden. Die Ursache dafür soll noch untersucht werden. — Ihre weiteren Untersuchungen haben F. BURRIEL-MARTÍ und M.-I. CARNICERO[2] mit den radioaktiv markierten Verbindungen ^{131}J-Fluorescein und ^{110}Ag-Silbersulfat durchgeführt. Die Versuche zeigen, daß die Adsorption des Indicators durch die entstehenden Niederschläge von den in der Lösung vorhandenen Ionen abhängt. Es wird bestätigt, daß Silberion die Adsorption der Indicatoren durch Barium- oder Strontiumsulfat begünstigt, und daß die beiden Sulfate während der Titration Silberionen adsorbieren.

[1] An. Soc. españ. Fisica Quím., Ser. B, **55**, 349—358 (1959). Univ. Madrid (Spanien). — [2] An. Soc. españ. Fisica Quím., Ser. B, **55**, 359—364 (1959).
IRMGARD PFITZER

Über die Verwendung von Toluol-3,4-dithiol (DT) und seiner beiden Derivate Diacetyldithiol (DADT) und Chinoxalin-2,3-dithiol berichten R. E. D. CLARK und R. G. NEVILLE[1]. Mit DT können die Kationen in ähnlicher Weise wie mit H_2S als unlösliche Mercaptide gefällt werden, wobei die Niederschläge von As, Sb und Sn sich in Alkalilaugen wieder auflösen. Hinderlich ist allerdings der hohe Preis

des Reagenses. Dagegen läßt es sich gut zur Identifizierung einzelner Metalle verwenden, da dabei nur eine sehr geringe Menge an DT gebraucht wird. Viele Dithiolkomplexe der Metalle unterscheiden sich durch ihre Farbe, Niederschläge gleicher Farbe haben oft ein sehr verschiedenes Aussehen oder werden unter sehr verschiedenen Bedingungen gebildet. Da DT selbst schlecht haltbar ist, wird es am besten als Zinkkomplex verwendet. Das Reagens kann direkt in fester Form oder als alkoholische Aufschlämmung (0,5—1 g in 100 ml) zur Probe gegeben werden. 1 Tr. der Probelösung wird zunächst mit einem Überschuß an konz. Salzsäure und dann mit Zink-DT versetzt und erwärmt. Anschließend wird mit Wasser auf das 3—4fache verdünnt und gekocht, und schließlich wird mit überschüssigem, festem Natriumacetat versetzt. In einzelnen Fällen wird auch mit Natronlauge oder Pyridin alkalisch gemacht. Wenn Zink stört (beim Nachweis von Zn oder Mn), wird aus der Zinkverbindung das DT wieder mit Chloroform oder Äthylendichlorid in heißer saurer Lösung extrahiert. In *stark saurer Lösung (1—10 n HCl)* fallen als DT-Komplexe aus: *Ge (farblos), Ru (braun), Ir, Cu, Co (schwarz), Pd, Au, Bi, Sn*^{II} *(rot), Sb*^{III} *(orange), Te, Se, Rh, Hg, Ag (gelb), Re, W, Mo (grün), W* in sehr stark saurer Lösung blau, *Os, Pt* und *Te* bei Überschuß an DT purpur oder violett. In etwa *1 n salz- oder essigsaurer Lösung* werden gefällt: *Cd, Zn, Ga, In* (farblos), *Co, Fe, Ni* (schwarz), *Tl* (orange), *Pb, Sn*^{IV} (gelb). *In alkalischem Medium* schließlich werden niedergeschlagen: Die meisten Kationen farblos, *Mn (braun), Fe*^{II}, *Sb*^{V} *(rot), Cu, Tl (orange), Ru*^{III}, *Cu, Ni, V (grün) und Co (blau).* — Eine andere Anwendung von DT besteht darin, daß man Sulfidfällungen, die kolloidale Lösungen bilden, eine Spur davon zusetzt. Es tritt dann augenblicklich Koagulation ein. Auf diese Weise können Arsenat und Molybdat ohne Schwierigkeit mit H_2S gefällt werden. Noch günstiger wirkt hier DADT. — Die Veröffentlichung bringt einen ausführlichen Trennungsgang der Kationen unter Identifizierung der Metalle mit den drei Dithiolen. Das Arbeiten damit wird besonders für das Unterrichtslaboratorium empfohlen.

[1] J. chem. Educat. **36**, 390—393 (1959). Cambridgeshire Techn. Coll., Cambridge (England) und Aircraft Corp., Palo Alto, Calif. (USA). G. Denk

Bei der Untersuchung der zufälligen Meßfehler bei Spektralphotometern mit elektrischer Kompensierung unterscheidet G. S. Terešin[1] zwei unabhängige Quellen der Anzeigefehler: 1. die Unreproduzierbarkeit der Angaben des Spektralphotometers bei der Messung derselben Probe in derselben Stellung und die Ungenauigkeit der Ablesung des Anzeigeinstrumentes (weiter als $\sigma_{T_{sp}}$ bezeichneter Fehler); 2. die nicht konstante Absorption der Küvetten bei wiederholtem Füllen (der Zustand der Küvettenoberflächen, ihre Reinheit und die Stellung der Küvetten können die Meßergebnisse beeinflussen). Unter mathematischer Berücksichtigung dieser Fehler ergibt sich für den gesamten Meßfehler der Durchlässigkeitsanzeigen $\sigma_T = \sqrt{\sigma^2_{T_{sp}} + T^2 \sigma^2_{T_k}}$; T ist der gemessene Durchlässigkeitswert, σ_{T_k} die mittlere quadratische Abweichung des Küvettendurchlässigkeitsverhältnisses beim Auswechseln der Lösung. Für den Meßfehler der Extinktionsangaben folgt $\sigma_D = 0{,}43 \sqrt{\frac{\sigma^2_{T_{sp}}}{T^2} + \sigma^2_{T_k}}$. Es wird weiter festgestellt, daß der Durchlässigkeitsmeßfehler von der Größe von T abhängig ist. Die experimentelle Prüfung der theoretischen Betrachtungen führt zu dem Ergebnis, daß bei hoher Empfindlichkeit des Spektralphotometers die Unreproduzierbarkeit des Küvettenzustandes den wesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit hat.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 388—395 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. Damjana Vukanović

Ein einfaches Filterphotometer für Konzentrationsbestimmungen im UV-Licht wird von R. E. Thiers, M. Margoshes und B. L. Vallee[1] beschrieben. Als Lichtquelle dient eine handelsübliche, zylindrische Fluorescenzleuchte, deren Mantel zugleich als Strahlungsfilter mit maximaler Durchlässigkeit bei 355 nm und einer Bandbreite von 40 nm dient. Die Lichtquelle beleuchtet ein parallel zu ihr angeordnetes zylindrisches Rohr, das mit seiner flüssigen Füllung als Zylinderlinse wirkt. Die Flüssigkeitsfüllung kann zugleich zur Ausfilterung unerwünschter Strahlungsanteile dienen. Das auf diese Weise erzeugte Lichtbündel passiert die ebenfalls zylindrische Küvette und fällt dann durch eine verstellbare Blende auf eine Sperrschichtphotozelle. Eine zweite Photozelle, die nebst zugehöriger Blende auf der gegenüberliegenden Seite der Lichtquelle angebracht ist, ist der ersten über ein Mikroamperemeter entgegengeschaltet. Die Blenden dienen zur Einstellung des Nullpunktes und des 100%-Punktes bzw. zur Nullpunktsunterdrückung. Die elektrisch-optische Anordnung ist stabil und wenig störanfällig. Das Gerät wurde mit Erfolg für Konzentrationsbestimmungen *[Chromat, Diphosphorpyridinnucleotid, Stickstoff (Ammoniakstickstoff)]* und zur Beobachtung *enzymatischer Reaktionen* verwendet. Einzelheiten der Betriebsweise möge man dem Original entnehmen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1258—1261 (1959). Havard Med. School und Peter Bent Brigham Hosp., Boston, Mass. (USA). H. Specker

Ein Gerät zur präparativen Papierscheiben-Säulenchromatographie (siehe Abb. 1) beschreibt L. Roth[1]. Zur Trennung werden zahlreiche runde Scheiben (25, 50 und 58 mm ⌀) aus dickem Chromatographiekarton (Macherey und Nagel Nr. 866) übereinander gelegt. Während der Trennung wird ein Glaszylinder über die Säule geschoben, der aber zum Besprühen für die Lokalisierung von Substanzen während des Versuches kurzzeitig entfernt werden kann. Es wird aufsteigend chromatographiert. Einige Scheiben werden mit der Ausgangslösung getränkt und an das untere Ende der Säule gelegt. Reinheitsprüfungen an einzelnen Scheiben können während der Versuchsdauer ebenso durchgeführt werden wie Veränderungen der Säulenlänge. Die Anordnung ist auch für quantitative Bestimmungen verwendbar.

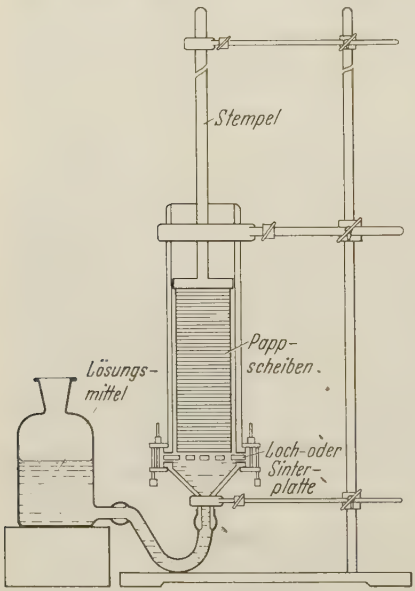


Abb. 1. Anordnung zur präparativen Papierscheiben-Säulenchromatographie nach Roth

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 582—585. Fa. Carl Roth, Karlsruhe. D. Jentzsch

Eine Waschapparatur für sehr wenig lösliche chemische Substanzen. Um aus größeren Mengen (kg) einer Substanz Verunreinigungen geringer Löslichkeit mit warmem Wasser herauszuwaschen, entwickelte R. H. Rigot[1] eine Apparatur, die dem Soxhletapparat ähnelt. Der in einem Glaskolben von 5—6 l Inhalt entwickelte Wasserdampf steigt durch ein seitliches Ansatzrohr in das etwa 2 l

fassende, zylindrische Waschgefäß und gelangt von hier in den aufgesetzten Rückflußkühler. Das kondensierte Wasser tropft auf die Substanz, die auf einer Glasfritte liegt. Durch einen Rührer, der durch den Rückflußkühler geführt ist, kann der Waschvorgang intensiviert werden. Das Waschwasser sickert durch die Fritte, sammelt sich darunter und gelangt von hier durch Siphonwirkung über einen kleinen Rückflußkühler zum Entwicklungskolben zurück. In diesen Rückweg des Wassers ist eine Leitfähigkeitszelle eingebaut, die es gestattet, den Fortgang der Reinigung zu verfolgen. In den Dampfentwicklungskolben können durch ein seitliches Rohr inerte Gase eingeleitet werden.

[1] Chim. analytique **41**, 296—298 (1959). Comp. Générale de T. S. F.

G. Denk

Ein einfaches, robustes und sehr genaues registrierendes Titriergerät (p_H-Stat) für Titrationen bei konstantem p_H-Wert haben R. C. Williams, R. S. Ruffin und L. A. Mounter[1] entwickelt. Das Instrument und seine Handhabung sind ausführlich beschrieben; ebenso sind Schaltbilder des Potentiometer- und Modulatorteils angegeben. Die verwendeten Mikroglaselektroden (Leeds & Northrup Nr. 124138) sind im vertikal verschiebbaren Deckel des Reaktionsgefäßes montiert. Das Gefäß selbst rotiert in einem Temperaturbad. Die rotierende Bewegung zusammen mit einem Stickstoffstrom bewirken ein intensives Durchmischen der Lösungen. Das Elektrodenpotential wird durch den Modulator mit einem Standardpotential verglichen und über einen 4stufigen Spannungsverstärker auf einen Servomechanismus gegeben, der gleichzeitig Mikrokolbenbürette und Schreibfeder des Recorders steuert. Aufgetragen wird das zugesetzte Volumen an Reagens gegen die Reaktionszeit. Das Gerät ist sehr empfindlich, denn der Servomotor spricht bereits auf Potentialunterschiede $< 0{,}05$ mV an. Stabilisierung der Netzspannung ist nicht erforderlich. p_H-Verschiebungen lassen sich kompensieren. Die Stabilität des Geräts ist ausgezeichnet. Messungen an verschiedenen Pufferlösungen über einen Zeitraum von 25 Std ergeben keine Änderungen. Die erzielbare hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit wird am Beispiel der Hydrolyse von Acetyl-β-methylcholin durch gereinigte Rindererythrocyten-Cholinesterase aufgezeigt. Säure-Base-Titrationen können ebenfalls ausgeführt werden, indem man das Endpunktspotential zuvor einstellt und die zur Erreichung dieses Wertes nötige Reagensmenge registriert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 611—615 (1959). Med. College, Richmond, Va. (USA).

E. Bankmann

II. Analyse anorganischer Stoffe

Trennung der Wasserstoffisotopen durch Gas-Fest-Chromatographie. P. L. Gant und K. Yang[1] beschreiben kurz die Arbeitsbedingungen zur Trennung einer Wasserstoffisotopenmischung (H_2, HT, T_2). Die Proben werden durch Abfunken einer Mischung aus 1% T_2 in H_2 mit einer Teslaspule hergestellt. Die Trennung kann mit einer 6,1 m Molekularsiebsäule erreicht werden, wenn die Arbeitstemperatur $-160°$ C beträgt. Das Kühlbad besteht aus flüssigem Methan, das 10% Äthan enthält. Zu der Wärmeleitfähigkeitszelle wird eine 10 cm³-Ionisationskammer in Serie geschaltet, beide Detektoren arbeiten bei 30° C. Die synchron aufgenommenen Chromatogramme zeigen 2 Wasserstoffzonen im Verhältnis 3:1, die dem o- und p-Wasserstoff zuzuordnen sind. Reiner p-Wasserstoff ergibt nur eine Zone nach 13,5 min. Durch längere Verweilzeit in der Teslaspule nimmt die HT-Zone zu, die T_2-Zone entsprechend ab. Nach Behandlung mit aktiviertem Uran verschwindet die

dem T_2 zugeordnete Zone. Als Trägergas dient Helium. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 cm/sec wird ein maximaler Trenneffekt erreicht. Für HT bzw. T_2 ergibt sich eine theoretische Bodenzahl von 4060 bzw. 4580.

[1] Science **129**, 1548—1549 (1959). Continental Oil Comp., Ponca City, Oklahoma (USA). D. Jentzsch

Zur spektralanalytischen Bestimmung von Alkalimetallen wurde von N. P. Egorov und I. A. Kovalev[1] das schon früher beschriebene Verfahren[2] erweitert. Das Konzentrationsverhältnis Na/K = a wird auf die früher beschriebene Weise[2] bestimmt. Nach Zugabe einer gewissen Menge austitrierter Lösung mit dem Natriumgehalt Na_1 in die zu untersuchende Lösung wird das neue Verhältnis $(Na + Na_1)/K = b$ ermittelt. Aus diesen zwei Verhältnissen folgt: $Na = Na_1/(b/a - 1)$, bzw. $K = Na_1/(b - a)$. Falls statt der Natriumlösung eine austitrierte Kaliumlösung zugegeben wird, folgen analoge Gleichungen: $Na/(K + K_1) = d$; $K = K_1/(a/d - 1)$, bzw. $Na = aK_1/(a/d - 1)$. Die Methode wird in einem Konzentrationsbereich zwischen 0,00131 und 0,01045 g/ml Natrium und zwischen 0,01229 und 0,02087 g/ml Kalium geprüft, und zwar durch Zugabe von 0,5 ml austitrierter 5%iger Kaliumsulfatlösung auf je 1 ml der vorgegebenen 5%igen Lösung. a und d werden spektrographisch ermittelt und der Kalium- und Natriumgehalt auf Grund der angeführten Gleichungen berechnet. Die relativen Fehler betragen für diese Testlösungen etwa 3—4% für die Natrium- und 1—2% für die Kaliumbestimmung.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 489—490 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Textil- u. Leichtind., Moskau. — [2] Kovalev, I. A.: Ž. anal. Chim. **11**, 123 (1956); vgl. diese Z. **155**, 271 (1957). Damjana Vukanović

Den Einfluß von organischen Lösungsmitteln auf die chromatographische Verteilung von Li^+, Na^+ und K^+ an Sulfoharzen untersuchten V. I. Gorškov, I. A. Kuznecov und G. M. Pančenkov[1]. Die Versuche wurden mit den Kationenaustauschharzen Espatit, KU-2 und SDV-3 in der H^+-Form durchgeführt, deren Korngröße rund 0,25 mm betrug. Die Säulen hatten bei verschiedenen Höhen 15 mm Durchmesser. Die zu untersuchenden Elemente wurden als wäßrige 1 n Chloridlösungen in den oberen Teil der Säulen aufgebracht. Danach wurde das Chloridion mit entsprechendem Lösungsmittel ausgewaschen und die Elemente mit HCl-Lösung im selben Lösungsmittel eluiert sowie das Eluat der Analyse unterworfen. Es wurde festgestellt, daß eine quantitative Trennung von Na und K in wäßrigem Medium mit Espatit und KU-2 möglich ist, die Trennung von Li und Na gelingt in wäßrigem Medium weder mit Espatit noch mit SDV-3. Li, Na und K können voneinander mit SDV-3 getrennt werden, indem man Li und Na mit 0,12 und 0,25 n HCl-Lösung in 80%igem Methanol und anschließend K mit konz. wäßrigen HCl-Lösungen eluiert.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 417—421 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Für den Nachweis von Kalium als Tetraphenyloborat neben anderen Elementen und Ammonium ohne Durchführung eines Trennungsganges geben A. D. Paul und J. A. Gibson jr.[1] folgende *Vorschrift*: Zu 5 Tr. der Analysenlösung gibt man die gleiche Menge 3 n Natronlauge. Man zentrifugiert und prüft mit einem Tropfen Natronlauge auf Vollständigkeit der Fällung. Jetzt fügt man 2 Tr. einer 0,005 m $Na(C_6H_5)_4B$-Lösung hinzu und erkennt die Anwesenheit von Kalium an einer sofort auftretenden weißen Fällung. — $NH_4(C_6H_5)_4B$ ist in Natronlauge löslich und stört den Nachweis nicht. Die Konzentration der Reagenslösung soll eingehalten werden. Sie ist gerade so bemessen, daß in etwa 0,1 m Lösungen ein eindeutiger Nachweis erhalten wird, Spuren K^+ aber, die in der Lösung und den Reagentien vorhanden sein

können, nicht stören. Die Empfindlichkeit beträgt in neutraler Lösung 10^{-2} m K^+, die Verdünnungsgrenze liegt bei $1:2{,}5 \cdot 10^3$. Die wäßrige Reagenslösung ist mehrere Wochen haltbar. Falls die Lösung bei der Herstellung mit $AlCl_3$ geklärt worden ist, so muß der p_H-Wert mit Natronlauge wieder auf 8 gebracht werden, da saure Lösungen sich zersetzen. Tetraphenyloboratniederschläge bilden außer K^+ und NH_4^+ noch Ag^+, Hg_2^{2+} und Hg^{2+}. Die meisten, sonst vorkommenden Kationen und Anionen stören in 0,5 m Lösung nicht.

[1] J. chem. Educat. **36**, 380—381 (1959). Univ. Morgantown, West Virginia (USA).
Margot Zimmermann

Zur quantitativen Trennung von je 10—100 mg Kupfer, Cadmium und Zink geben W. H. McCurdy jr., W. J. A. Vanden Heuvel und A. R. Casazza[1] zwei Methoden an, bei denen Sulfidfällungen aus homogener Lösung unter Verwendung von Thioacetamid hergestellt werden. Die Niederschläge sind rein, nur im Falle von Cd-Zn-Gemischen ist die Mitfällung von Zn so groß, daß doppelte Fällung erforderlich ist. Die getrennten Metalle lassen sich in der reinen Sulfidfällung jeweils komplexometrisch bestimmen. — *Ausführung. Methode A.* Die 2 n an Kochsalz und 2 n salzsaure Probelösung wird bei 95° C mit einem 3—5fachen Überschuß an 1 m Thioacetamidlösung versetzt, das CuS wird abfiltriert und mit 1 n Salzsäure gewaschen. Das Filtrat wird mit Natronlauge neutralisiert. Durch Kochen werden CdS und ZnS gefällt. Man behandelt die abfiltrierten Sulfide mit 0,5 m Perchlorsäure, wobei Zink in Lösung geht und aus der Lösung durch Zusatz von Natronlauge und Thioacetamid unter Erwärmen wieder als Sulfid ausgefällt werden kann. Das Cadmiumsulfid löst man bei 95° C in Salpetersäure, versetzt mit dem 3—5fachen Überschuß an 1 m Thioacetamidlösung und macht 1 m an Perchlorsäure. Beim Erhitzen fällt CdS aus, das mit 0,5 m Perchlorsäure gewaschen wird. Im Waschwasser befindet sich noch wenig Zink, das mit Natronlauge als Sulfid gefällt und mit dem bereits erhaltenen ZnS vereinigt wird. — *Methode B.* Man behandelt die chloridfreie Lösung, die 2 n an Perchlorsäure ist, mit 3—5fachem Überschuß an 1 m Thioacetamidlösung, erhitzt und filtriert den aus CuS und CdS bestehenden Niederschlag ab. Im Filtrat läßt sich Zink durch Natronlaugezusatz als Sulfid fällen. Aus den gefällten Sulfiden läßt sich das CdS durch Behandeln mit 1 n salzsaurer 4 m Kochsalzlösung herauslösen. Den Niederschlag wäscht man mit 1 m Salzsäure, das Filtrat neutralisiert man mit Natronlauge, wobei CdS ausfällt. Man löst in Salpetersäure, setzt wie oben Thioacetamid in 1 n perchlorsaurer Lösung zu und fällt reines CdS durch Erhitzen. Im Filtrat befindet sich noch Zink, das mit Natronlauge als Sulfid gefällt wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1413—1417 (1959). Univ. Princeton, N. J. (USA).
Klaus Brodersen

Die Trennung von Kupfer und Quecksilber mit Ionenaustauschern beschreiben Ju. I. Usatenko und F. M. Tuljupa[1]. Dazu werden mehrere Ionenaustauscher untersucht, als geeignet erweist sich der Kationit KU-1 G. — *Arbeitsweise.* Der Kationit wird bei 70—80° C mit 1:1 verd. Salzsäure behandelt und dann neutral und chlorfrei gewaschen. Die Austauschersäule füllt man mit 1,5 n Schwefelsäure und läßt dann die Probelösung mit einer Geschwindigkeit von 5 ml/min durchlaufen. Dann wäscht man mit 1,5 n Schwefelsäure Cu-frei, wozu man etwa 0,8—1 l benötigt. Auf Cu-Abwesenheit wird mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat geprüft. Das Hg eluiert man anschließend zuerst mit etwa 300 ml gesätt. NH_4Cl-Lösung und dann mit der gleichen Menge 1:1 verd. Salzsäure. Die salzsaure Lösung neutralisiert man mit Ammoniak gegen Methylorange, vereinigt sie mit der NH_4Cl-haltigen Lösung und füllt auf 1 l auf. 20—50 ml dieser Lösung versetzt man mit

festem Natriumacetat bis zum Indicatorumschlag und titriert amperometrisch mit Diäthyldithiocarbaminat. Der relative Fehler liegt bei etwa $\pm$ 1,5%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 400—402 (1959) [Russisch]. Chem.-Technolog. F. E. Dzeržinskij-Inst. Dnepropetrovsk (UdSSR). K. Hertzog

Silber, Gold, Platin, Rhodium und Palladium lassen sich nach L. Lockyer und G. E. Hames[1] in Lösung rasch durch Absorptionsspektroskopie bestimmen. Das in einer Bogenlampe von der Hohlkathode ausgestrahlte Licht wird durch eine Linse gesammelt, geht durch eine Leuchtgasflamme und trifft dann auf den Spalt eines Spektrophotometers. In die Flamme wird zunächst dest. Wasser gesprüht und das Spektrophotometer eingestellt. Dann wird die Metallsalzlösung eingesprüht und die Lichtschwächung bei der für jedes Element geeigneten Wellenlänge gemessen (Ag 3281 Å, Au 2428 Å, Pt 2659 Å, Pd 2476 Å, Rh 3435 Å). Nach Eichung des Spektrophotometers mit Lösungen bekannten Gehalts kann aus der Lichtschwächung die Metallsalzkonzentration direkt abgelesen werden. 1 ppm läßt sich noch mit befriedigender Genauigkeit ermitteln. Die 5 Edelmetalle stören sich gegenseitig nicht, ebenso stören Eisen und Blei nicht. Lediglich bei Gold muß das Eisen vollständig in der dreiwertigen Form vorliegen. Bei Gold können auch Schwierigkeiten auftreten, wenn sich das Brennerrohr erwärmt, was durch Wasserkühlung vermieden werden kann. — Die verwendete Apparatur wird beschrieben.

[1] Analyst **84**, 385—387 (1959). Hilger & Watts Ltd., London (England). G. Denk

Eine indirekte komplexometrische Titration des Berylliums läßt sich nach S. Misumi und T. Taketatsu[1] durch Fällung aus ammoniakalischer Lösung mit Hexamminkobalt(III)-chlorid (Luteosalz) als $[Co(NH_3)_6][(H_2O)_2B_2(CO_3)_2(OH)_3]\cdot 3H_2O$ ermöglichen. Nach dem Auflösen in Salzsäure wird dann das Kobalt mit ÄDTA gegen Murexid titriert. Fe^{III}, Al und Mg können durch ÄDTA maskiert werden. — *Ausführung.* 10 ml der schwach sauren Probelösung mit 0,7—3,5 mg Be versetzt man mit 1,5—2 g Ammoniumcarbonat, rührt, bis eine klare Lösung vorliegt, fällt mit 2 ml einer gesätt. Lösung von Luteosalz und rührt mindestens 3 Std. Dann filtriert man durch Filtertiegel 1 G4, wäscht nacheinander 2—3mal mit je 2—3 ml 0,2%iger Luteosalzlösung, 60%igem Alkohol, der 2—3 Tr. der 0,2%igen Luteosalzlösung enthält und mit absol. Äthanol und löst mit möglichst wenig 0,1 n Salzsäure. Zu dieser Lösung gibt man 1 g Natriumhydroxyd, kocht bis sich das braune Kobalt(III)-hydroxyd abgeschieden hat, säuert wieder mit Salzsäure an und kocht bis alles gelöst ist. Die Lösung versetzt man mit 2 ml 5%iger Äpfelsäurelösung, neutralisiert mit Ammoniak (1:1) und titriert nach Zugabe von 0,2 g Murexid das Kobalt mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis die Lösung kräftig violett geworden ist. — Bei Gegenwart von Fe^{III}, Al und Mg versetzt man die Probelösung mit 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung, 0,5 g NH_4Cl und 1 ml Ammoniak (1:1), wobei nur $Be(OH)_2$ ausfällt, welches mit Ammoniumcarbonat wieder gelöst wird. Dann wird weiter verfahren wie oben beschrieben.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **32**, 593—596 (1959). Kyusyu Univ. Hakozaki, Fukuoka (Japan). G. Denk

Bei dem Vergleich der Methoden zur Trennung von Strontium- und Calciumionen in der qualitativen anorganischen Analyse kommt W. F. Jones[1] zu dem Schluß, daß die Fällung des Strontiums mit Chromat empfindlicher und selektiver ist als der Nachweis mit Sulfat, bei dem der anschließende Calciumnachweis mit Oxalat gestört wird. Es wird folgende *Arbeitsweise* empfohlen: Das Filtrat der Bariumchromatfällung wird durch 1—2 min langes Kochen auf weniger als 1 ml

eingedampft, mit 3 Tr. 4 n Ammoniaklösung, 5 Tr. 5%iger Kaliumchromatlösung und 0,5 ml Äthanol versetzt, unter Rühren zum Sieden gebracht und nach 5 min zentrifugiert. Das Filtrat der Strontiumchromatfällung wird zur Entfernung des Alkohols 1—2 min lang gekocht, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit 3 Tr. 4 n Chloressigsäurelösung und 2 Tr. gesätt. Ammoniumoxalatlösung versetzt, erwärmt und 5 min bis zum Auftreten der Calciumoxalatfällung stehen gelassen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 635—639. Victoria Inst., Worcester (England).
KLAUS BRODERSEN

Zink läßt sich als Sulfid mit Hilfe einer 2 n Natriumsulfidlösung von Elementen, die lösliche Thiosalze bilden, wie *Arsen*, *Antimon*, *Tellur*, *Selen*, *Molybdän*, *Quecksilber*, *Gold*, *Platin* und *Rhenium* quantitativ abtrennen, berichten I. K. TAIMNI und S. N. TANDON[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Die Verff. wenden die alte Arbeitsweise[2] an.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 110—111 (1959). Univ. Allahabad (Indien). — [2] TAIMNI, I. K., u. R. P. AGARWAL: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 121, 203 (1953); **10**, 312 (1954); vgl. diese Z. **143**, 293, 294 (1954). TAIMNI, I. K., u. G. B. S. SALARIA: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 519 (1955); vgl. diese Z. **150**, 279 (1956). — SALARIA, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 395 (1957); vgl. diese Z. **162**, 205 (1958). — TAIMNI, I. K., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta **21**, 105, 141 (1959); vgl. diese Z. **174**, 131, 132 (1960). KLAUS BRODERSEN

Methoden zur Abtrennung von Cadmium in radiochemisch reiner Form haben J. R. DEVOE und W. W. MEINKE[1] in Zusammenhang mit ähnlichen Untersuchungen an anderen Elementen[2] geprüft. Das am wenigsten contaminierte Cadmium erhält man nach Angaben der Verff. durch Dithizon-Extraktion in Chloroform[3] bei einem Zeitbedarf von 10 min. Auch die Abtrennung mit Hilfe eines Ionenaustauschers[4] eignet sich wegen ihres Zeitbedarfs von weniger als 30 min. Antimon läßt sich hier allerdings schlecht entfernen. Durch Fällung als Reineckat[5] wird das Cadmium nicht von Silber, Quecksilber, Selen und Thallium abgetrennt. Auch die Fällung mit 2-(o-Hydroxy-phenyl)-benzoxazol[6] eignet sich nicht zur Herstellung radiochemisch reinen Cadmiums, weil bis zu 10% der meisten Elemente und bis zu 80% des Quecksilbers und Kobalts mitgefällt werden. Die Verff. empfehlen eine Kombination einiger dieser Methoden und arbeiten folgendermaßen: Man fügt zur Probelösung 1 ml 20%ige Natriumtartratlösung, stellt den p_H-Wert mit Natronlauge auf 13 ein, verdünnt auf 10 ml, setzt 10 ml einer Dithizonlösung in Chloroform (0,75 g/ml) zu, rührt 2 min lang und behandelt den Chloroformextrakt 2 min lang mit 10 ml 0,1 m Salzsäure. Man macht die wäßrige Phase 3 m an Salzsäure, gießt die Lösung durch eine Dowex II-Ionenaustauschersäule in der Chloridform, wäscht die Säule mit 10 ml 3 m Salzsäure, eluiert mit 0,1 m Ammoniak, verwirft die ersten 0,5 ml Eluat und sammelt in den nächsten 3 ml des Eluates fast alles Cadmium. Jetzt werden je 10 mg Träger für das Cadmium und alle contaminierenden Ionen zugesetzt, und die Lösung mit 0,1 g Thioharnstoff und Salzsäure versetzt, bis 10 ml 1 m salzsaurer Lösung erhalten werden. Man setzt 2,5 ml 4%iger Reinecke-Salz-Lösung zu, rührt 5 min lang, zentrifugiert 5 min lang, verwirft die überstehende Flüssigkeit, wäscht die Fällung mit 10 ml 1%iger Thioharnstofflösung in 1 m Salzsäure, rührt 5 min lang, zentrifugiert und löst den Rückstand in heißer 3 m Salzsäure. Die Ausbeuten für die einzelnen Trennungsoperationen betragen 77% bzw. 62% bzw. 48%.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1428—1432 (1959). Univ., Ann Arbor, Mich. (USA). — [2] SUNDERMAN, D. N., u. W. W. MEINKE: Analyt. Chemistry **29**, 1578 (1957); vgl. diese Z. **164**, 256 (1958). — [3] SALTZMANN, B. E.: Analyt. Chemistry **25**, 493 (1953);

vgl. diese Z. **143**, 225 (1954). — Sandell, E. B.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 364 (1934). — [4] Kraus, K. A., u. F. Nelson: Int. Konf. friedl. Verw. At. Energ. Genf **837** (1955). — [5] Rulfs, C. L., E. P. Przbylowicz u. C. E. Skinner: Analyt. Chemistry **26**, 408 (1954); vgl. diese Z. **144**, 138 (1955). — [6] Walter, J. L., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953). — Nordling, W. D.: Chemist-Analyst **45**, 44 (1956); vgl. diese Z. **155**, 218 (1957).

Klaus Brodersen

Bor. *Ein flammenphotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Bor* geben E. Bovalini, L. Pucini und A. Lo Moro[1] an. Bor wird als schwerlösliche Borweinsäureverbindung, $Ba_5B_2C_{16}H_8O_{24}$, nach dem von J. A. Gautier und P. Pignard[2] mitgeteilten Verfahren gefällt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, die überstehende Lösung vorsichtig abgesaugt und der Niederschlag mit 0,5 ml Waschlösung (2 Teile konz. Ammoniak, 1 Teil Wasser, 1 Teil Aceton) gewaschen, dann erneut zentrifugiert und von der überstehenden Flüssigkeit befreit. Der Niederschlag wird schließlich in 5 ml 1 n Salzsäure gelöst, in die Flamme versprüht und das Barium bestimmt (Beckman-Spektralphotometer DU, 873 nm. 0,5 mm Spaltbreite, Knallgasflamme, 1,1 Atm. Sauerstoff, 0,3 Atm. Wasserstoff). 5—20 μg Bor können so mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4% erfaßt werden.

[1] Ann. Chimica **49**, 1046—1050 (1959). Lab. chim. C.A.M.E.N., Livorno (Italien). — [2] Mikrochem. Mikrochim. Acta **36—37**, 793 (1951); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952).

S. Eckhard

Die Bestimmung von Bor mit Carminsäure führen D. L. Callicoat und J. D. Wolszon[1] durch. Verff. geben nach eingehender Prüfung aller bisher vorgeschlagener Verfahren, die auf der gleichen Reaktion beruhen, folgende *Arbeitsvorschrift:* Zu höchstens 250 ml etwa neutraler Lösung mit 0—40 μg Bor werden in einem 500 ml-Kolben aus borfreiem Glas 25 ml Calciumhydroxydsuspension (8 g CaO/l) gegeben. Man dampft auf einem Wasserbad von 90° C zur Trockne ein, gibt 40 ml Schwefelsäure-Reagenslösung (siehe unten) hinzu und schüttelt bis zur Lösung des Rückstandes. Nach Zusatz von 10 ml Carminsäurelösung (1 g/l konz. Schwefelsäure) wird gründlich gemischt und 90 min oder eine andere gemessene Zeit stehen gelassen. Die Absorption dieser Lösung wird bei 610 nm im Beckman-Spektrophotometer DU mit 1 cm-Quarzzellen gegen eine gleichbehandelte Blindprobe gemessen und der Borgehalt einer Eichkurve entnommen. Die Ergebnisse sind auf $\pm$ 0,3 μg genau. — *Schwefelsäure-Reagenslösung.* 2 l Schwefelsäure (p. a.) gibt man vorsichtig unter Kühlen zu einer Mischung aus 100—120 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1434—1436 (1959). Marshall College, Huntington, W. Va. (USA).

Margot Zimmermann

Um Mikromengen Bor durch Mischbett-Ionenaustausch bestimmen zu können, verfeinern D. L. Callicoat, J. D. Wolszon und J. R. Hayes[1] das früher[2] mitgeteilte Verfahren, das für Milligramm-Mengen brauchbar ist. Der große Fehler, der bei Mengen von etwa 20 μg Bor auftritt, wird durch einen geringen Borgehalt der verwendeten Austauscher verursacht. Durch laufendes Auswaschen des Mischbettes mit 1 l Wasser gelingt es, die Bormenge im Durchlauf sehr stark zu verringern. Als Blind- bzw. Korrekturwert gilt der Borgehalt in den letzten 250 ml dieses Durchlaufes (2,5 -2,8 ml/min). Die Probelösung wird nach diesem Auswaschen *sofort* auf die Säule gebracht, dann wird wieder mit soviel Wasser gewaschen, bis 250 ml in einem Meßkolben gesammelt sind. Der Borgehalt wird in den beiden Lösungen nach dem Carminsäureverfahren[3] ermittelt, und von dem Borgehalt der Probe wird derjenige in dem Waschwasser subtrahiert. Es ist aber noch ein Salzgehalt der

Probe zu berücksichtigen, dem ein Ansteigen der gefundenen Borwerte direkt proportional ist. Etwa je Millival. Salz, ausgedrückt als Natriumchlorid, werden etwa 0,3 μg Bor zuviel gefunden. Das Verfahren ist daher nur dann wirklich brauchbar, wenn der Salzgehalt in der Probelösung kontrolliert werden kann. Eine Borbestimmung in einer *synthetischen Lösung von Blutasche* ergibt recht gute Werte. — *Zur Bestimmung von Bor in Stählen* werden 2—5 g Stahlspäne in 24 ml verdünntem Königswasser (1:1) unter Rückfluß gelöst. Nach vollständiger Auflösung wird durch den Kühler portionsweise 30%iges Wasserstoffperoxyd solange zugefügt, bis ein Niederschlag erscheint, der mit 1 ml konz. Salzsäure unter Kochen am Rückfluß gelöst wird. Dieses Verfahren, bei dem man jedesmal die Beendigung der Gasentwicklung abwarten muß, dient zur Verminderung der Salzkonzentration dadurch, daß ein Teil des Chlorids zu Chlor oxydiert wird. Der unlösliche Teil des Stahls wird durch ein ASTM-Verfahren[4] erfaßt. Beide Fraktionen werden vereinigt und auf 250 ml aufgefüllt. Jede Probe wird in 3 aliquoten Teilen jedesmal auf einer frischen Säule behandelt. Die gefundenen Werte weichen untereinander um nicht mehr als 0,0003% ab, stimmen aber mit den vom National Bureau of Standards angegebenen Mengen im untersuchten Probematerial nicht überein, z. B. gef. 0,0043%, 0,0226% B, geg. 0,0027%, 0,019% B. Bessere Übereinstimmung könnte erzielt werden, wenn der Gesamtsalzgehalt bei Stahlproben in Vergleichsproben gleich dem in der Analysenprobe wäre.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1437—1439 (1959). Marshall College, Huntington, W. Va. und State Univ., Univ. Park, Pa. (USA). — [2] Wolszon, J. D., J. R. Hayes u. W. H. Hill: Analyt. Chemistry **29**, 829 (1957); vgl. diese Z. **160**, 41 (1958). — [3] Callicoat, D. L., u. J. D. Wolszon: Analyt. Chemistry **31**, 1434 (1959); vgl. das vorstehende Referat. — [4] Am. Soc. Testing Materials, Methods for Analysis of Metals, S. 132 (1956). R. Klement

Zum Aluminiumnachweis in der qualitativen anorganischen Analyse empfiehlt W. F. Jones[1] an Stelle des üblichen „Aluminons" eine 0,1%ige wäßrige Lösung von *Solochromcyanin*[2], weil dieses Reagens gegen Eisen(III) und Chrom(III) weniger empfindlich ist als Aluminon.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 544—546. Victoria Inst., Worcester (England). — [2] Eegriwe, E.: diese Z. **76**, 438 (1929). Klaus Brodersen

Scandium läßt sich nach einer von I. S. Fritz und D. J. Pietrzyk[1] mitgeteilten Arbeitsvorschrift in saurer Lösung in Gegenwart von zweiwertigem Kupfer neben Yttrium und anderen Seltenen Erden und neben zahlreichen anderen Metallkationen mit Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE) photometrisch titrieren. Das Verfahren beruht zunächst darauf, daß der Scandium-ÄDTE-Komplex wesentlich stabiler ist ($\log K = 23{,}1$) als der Kupfer(II)-ÄDTE-Komplex ($\log K = 18{,}8$); außerdem ist der Scandium-ÄDTE-Komplex bei der Wellenlänge $\lambda = 745$ nm völlig lichtdurchlässig, während der Kupfer(II)-ÄDTE-Komplex bei dieser Wellenlänge stärker absorbiert als das solvatisierte (hydratisierte) Kupfer(II)-ion. Dementsprechend bleibt bei der Titration kupfer(II)-haltiger Scandiumlösungen mit ÄDTE die an den Titrierlösungen gemessene Extinktion E_{745} zunächst konstant; erst im Äquivalenzpunkt, also nach vollständigem Umsatz des Scandiums, knickt die Meßwertkurve zu höheren Extinktionen ab. Diese Bestimmung, die optimal im p_H-Bereich 2,5—3.0 durchzuführen ist, wird besonders durch diejenigen Kationen *gestört*, deren ÄDTE-Komplexe stabiler sind als der des Scandiums; das sind die Elemente *Wismut, Zirkonium, Hafnium, Thorium*. Liegen die Stabilitätskonstanten nur wenig über der des Kupferkomplexes, wie es beim Ytterbium ($\log K = 18{,}7$—$19{,}8$) und beim Lutetium ($\log K = 19{,}1$—$20{,}0$) der Fall ist, dann

kann man durch Anwendung größerer Kupfermengen eine genügend scharfe Indikation erreichen. Sulfat- und Fluoridionen stören. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probe mit 0,09—0,24 mMol Scandium wird in einem Becherglas in Perchlorsäure, Salpetersäure oder Salzsäure gelöst. Dazu gibt man 4 ml einer 0,05 m Kupfer(II)-nitratlösung (bei Anwesenheit größerer Mengen von Thulium, Ytterbium oder Lutetium bis zu 14 ml) und stellt den p_H-Wert der Lösung auf 3,0 (bei Anwesenheit von Cer oder Mangan auf 2,7) ein und verdünnt zu 75 ml. Diese Lösung wird in einem entsprechend eingerichteten Titrierphotometer mit 0,03 m ÄDTE-Lösung schubweise titriert. Bei Anwesenheit von dreiwertigem Eisen läßt man die auf 5—10 ml eingeengte Lösung über einen Bleireduktor in die Titrierzelle fließen, die mit 5 ml frischer 0,1 m Ascorbinsäurelösung beschickt ist. Dann gibt man Kupfernitratlösung hinzu und titriert wie üblich. Aus den bei $\lambda = 745$ nm gemessenen Extinktionswerten resultiert die Titrationskurve, deren beide Äste durch lineare Extrapolation den Titrationsendpunkt ergeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1157—1159 (1959). Iowa State College, Ames, Iowa (USA). H. Hartkamp

Über die Papierelektrophorese von Oxinkomplexen einiger Seltener Erden berichtet M. Herrero-Lancina[1] in einer Kurzmitteilung. Gute Flecke ohne Schwanzbildung werden nur im Gemisch 10%ige Essigsäure — 1%ige Oxinlösung (p_H-Wert 3,1) erhalten. Trennungsmöglichkeiten ergeben sich für *La-Y-Sc*, *La-Ce* und *Nd-Sm*. Allerdings werden keine besseren Ergebnisse als mit 1%iger Citronensäure[2] erzielt. Die Trennung *Nd-Sm* ist am besten auf Whatman-Papier Nr. 31 (extradick) bei 150—450 Volt.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 438—439 (1959). Radium-Inst., Paris (Frankreich). — [2] Lederer, M.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 86 (1958); vgl. diese Z. **165**, 451 (1959). E. Bankmann

Die Bestimmung von Seltenen Erden neben Thorium führen V.I. Kuznecov und T.V. Petrova[1] nach einer Methode durch, welche von ihnen als „Thermospektrophotometrie" bezeichnet wird und auf der Messung von Extinktionen bei verschiedenen Temperaturen beruht. Die Messungen werden in einer zylindrischen Küvette durchgeführt, die mit einem Heizmantel umgeben ist, der an den Stirnseiten etwas überragt und an einen Thermostaten angeschlossen wird. Thorium und die Seltenen Erdmetalle bilden mit *Arsenazo* gefärbte Komplexe, die sich beim Übergang von 20° zu 80° C verschieden verhalten: während der Thoriumkomplex bei 576 nm einen isosbestischen Punkt aufweist, ändert sich die Extinktion der Seltenen Erd-Komplexe bei dieser Wellenlänge um das 1,9 (La) bis 2,9 (Yb)-fache. — *Arbeitsvorschrift.* Liegen die Chloride oder Nitrate vor, so wird eine 10 mg Oxyd entsprechende Menge mit 0,1 n Salpetersäure zu 100 ml aufgefüllt. Zur Analyse der Oxalate werden diese mit dem Filter in einem 100 ml-Quarzbecher in 10 ml konz. Säure (HCl, HNO_3) auf dem Wasserbad und dann im Luftbad bis zum Auftreten von Nebeln erhitzt. Der Rückstand wird mit 10 ml 1 n Salpetersäure aufgenommen und mit Wasser zu 100 ml aufgefüllt. 1 ml der salpetersauren Lösung wird zur Thoriumbestimmung in 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Wasser versetzt und mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein alkalisch gestellt. Man nimmt die Rotfärbung mit einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure weg und versetzt dann noch mit 2 ml der Säure, 4 ml einer 0,3%igen Arsenazo-Lösung, 2 ml Pufferlösung (p_H 2) (siehe unten) und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die Lösung wird gegen einen Blindwert der Reagentien bei 576 nm photometriert und der Gehalt an Thorium auf Grund von Eichwerten berechnet. Zur Bestimmung des Gehaltes an Seltenen Erden wird von der salpetersauren Lösung ein 0,23 mg ThO_2 entsprechender Teil

in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser auf etwa 5 ml gebracht. Nach Zugabe von 2 Tr. 0,1%iger Phenolphthaleinlösung wird mit 0,1 n Natronlauge bis zur Rotfärbung titriert, die mit 2 Tr. 0,05 n Salzsäure wieder zum Verschwinden gebracht wird. Dann werden noch 0,016 ml 0,05 n Salzsäure, 8 ml 0,3%ige Arsenazolösung und 0,4 ml (maximal!) Pufferlösung (p_H 3,7) (siehe unten) zugegeben. Nach dem Auffüllen zur Marke wird die Extinktion der Lösung bei 20° und 80° C bei 576 nm bestimmt und hieraus auf Grund von Eichmessungen der Gehalt an Oxyden der Seltenen Erden berechnet. Der Fehler beträgt bei dieser Methode bis zu 7% bei einem Gehalt von 1,2% Seltenerdoxyden in Thoriumoxyd und 1% bei einem Gehalt von 15%. *Puffer* p_H 3,7: 4,72 g Monochloressigsäure werden in viel Wasser gelöst, langsam unter Schütteln mit 21,8 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. *Puffer* p_H 2,0: 4,72 g Monochloressigsäure werden wie vorstehend beschrieben mit 6,12 ml 2 n NaOH-Lösung versetzt usw.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 404—410 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. Wunderlich

Trägerfreies Lanthan-140 haben H. Hamaguchi, N. Ikeda und T. Kawashima[1] durch Elektrolyse einer Lösung hergestellt, die 0,1 m an Ammoniumperchlorat und 0,01 m an Calciumperchlorat ist und den p_H-Wert 2,5—3,5 (eingestellt mit $HClO_4$ und NH_3) besitzt. Die Verff. haben bei 6 V mit einer Platin-Netzkathode und einer Platin-Spiralanode gearbeitet und 30 min lang elektrolysiert. Die radiochemische Reinheit des ^{140}La ist größer als 99,9%. Als Ausgangsmaterial verwenden die Verff. eine im radioaktiven Gleichgewicht befindliche Mischung ^{140}Ba-^{140}La. — Aus salpetersauren Lösungen erhält man weniger reines ^{140}La in geringer Ausbeute.

[1] Jap. Analyst **8**, 382—387 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoiku Univ., Tokyo (Japan). Klaus Brodersen

Thorium. R. Přibil und K. Burger[1] berichten über eine neue und rasche Methode zur Bestimmung von Thorium neben Zirkonium, Eisen, Lanthan, Uran und anderen Schwermetallen. Ausgehend von der Beobachtung, daß Thorium in einer viel Sulfat enthaltenden und stark sauren Lösung ($p_H < 1$) mit ÄDTA nicht reagiert, kann in einer Lösung von p_H 2—3,5 nach Austitrieren mit ÄDTA in Gegenwart von Xylenolorange, Zugabe von Natriumsulfat und entsprechendem Ansäuern, das an Thorium gebundene ÄDTA freigesetzt und mit einer Wismutnitratmaßlösung bestimmt werden. Die Methode gibt auf ± 1% genaue Werte. Eisen(II)-ionen stören, sie können aber leicht in Eisen(III)-ionen übergeführt werden. Zirkonium-, Eisen(III)-, Lanthan-, Uranyl- und Magnesiumionen sind ohne Einfluß. Kobalt und Nickel stören, wenn aber ihre Menge weniger als 10—20% der Thoriummenge beträgt, kann die Bestimmung nach sorgfältigem Einstellen des p_H-Wertes bei Messen des ÄDTA-Überschusses annehmbare Werte liefern. — *Ausführung.* Die 5—30 mg Thorium enthaltende Lösung wird, abhängig von der anwesenden Menge Zirkonium und Eisen, mit 10—20 ml 0,05 bzw. 0,1 m ÄDTA-Lösung versetzt und mit 2 n Ammoniak auf p_H 2—3,5 eingestellt. Nach Zugabe von 3—4 Tr. 0,1%iger Xylenolorangelösung wird der ÄDTA-Überschuß mit 0,05 bzw. 0,1 m Wismutnitratlösung gemessen. Da die Wismutnitratlösung sauer ist, muß während der Titration, besonders aber in der Nähe des Endpunktes der p_H-Wert mit 2 n Ammoniak neu eingestellt werden. Im Endpunkt geht die gelbe Farbe in Rotviolett über, bei Anwesenheit von Eisen wird die gelbe Lösung orangegelb. Nach genauer p_H-Einstellung und Feststellung des Endpunktes gibt man 1 g wasserfreies Natriumsulfat und 1—1,5 ml 2 n Salpetersäure zu und bestimmt das dem Thorium äquivalente ÄDTA mit 0,01 m Wismutnitratlösung. Sollte während der Titration die gelbe Farbe eine orangegelbe Tönung annehmen, werden der Lösung einige

Tropfen 2 n Salpetersäure zugesetzt, wonach die Lösung im Endpunkt scharf in Rotviolett umschlägt. 1 ml 0,01 m $Bi(NO_3)_3$-Lösung entspricht 2,321 mg Thorium.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat. **65**, 204—206 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Forsch.-Inst. Akad. Wiss. Prag (ČSR) und Univ. Budapest (Ungarn).

J. Plank

Über eine spektralphotometrische Bestimmung von Silicium in Gegenwart von Fluor und Phosphor berichtet S. Greenfield[1]. Die Siliciumfluorwasserstoffsäure wird durch Reaktion mit Ammoniummolybdat in das Molybdosilicat übergeführt. Die Extinktion des durch Reduktion mit Zinnchlorid entstehenden Molybdänblaus wird gemessen. Störungen durch anwesendes Phosphat werden durch sorgfältige Kontrolle der Säurekonzentration und genaue Festlegung der Versuchseinzelheiten vermieden. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Bereitung der Probelösung schmelzt man 3,0000 g Natriumcarbonat in einem hohen 10 ml-Platintiegel und kleidet den Tiegel mit der Schmelze aus. Nach dem Abkühlen fügt man 0,1000 g der zu untersuchenden Probe und 0,5000 g Natriumperoxyd hinzu und schmelzt unterhalb 750° C. Der Tiegelinhalt wird mit 50 ml Wasser in einer bedeckten Platinschale 15 min lang gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur gießt man unter ständigem Rühren in einen 400 ml-Polyäthylenbecher mit 55 ml 4 n Salzsäure und 20 ml Wasser. Nach vollständiger Klärung füllt man in einem 250 ml-Meßkolben mit Wasser auf und übergießt in ein Polyäthylengefäß. 20 ml dieser Lösung fügt man zu 50 ml 1%iger wäßriger Ammoniummolybdatlösung (5 g Ammoniummolybdat in Wasser zu 500 ml gelöst), läßt 5 min ± 5 sec bei 20° ± 1° C stehen, setzt dann aus einer Bürette 60 ml Salzsäure [250 ml Salzsäure (D 1,18) mit Wasser auf 500 ml verdünnt] zu und rührt gut durch. Nach 10 min ± 5 sec fügt man 10 ml 1%ige Zinn(II)-chloridlösung [2,5 g Zinn(II)-chlorid in 3 ml Salzsäure (D 1,18) unter Erwärmen gelöst und nach dem Abkühlen auf 250 ml mit Wasser aufgefüllt] zu. Man läßt wieder 5 min ± 5 sec bei 20° ± 1° C stehen und mißt dann in 1 cm-Küvetten die Extinktion bei 800 nm gegen eine Lösung, die aus den gleichen Reagentien besteht, bei der jedoch die Probelösung erst nach der Zinnlösung zugegeben wird. Gemessen wird 20 ± 1 min nach dieser Zugabe. Außerdem wird mit den Reagentien ein Blindwert ermittelt. Der Siliciumgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Für die Aufstellung der Eichkurve wägt man 2,0; 1,98; 1,96; 1,94; 1,92 und 1,90 g wasserfreies Natriumcarbonat in sechs 250 ml-Kunststoffbecher und löst in je 100 ml Wasser. Man setzt 0, 2, 4, 6, 8, 10 ml Siliciumstandardlösung (siehe unten) zu, verdünnt auf 250 ml mit Wasser und verfährt weiter wie oben, mit dem Unterschied, daß statt wäßriger eine salzsäurehaltige Ammoniummolybdatlösung (100 ml 5%iger wäßriger Lösung mit 75 ml 4 n Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) verwendet wird. Die Meßergebnisse nach diesem Verfahren sind in guter Übereinstimmung mit den gravimetrisch erhaltenen Werten. — *Siliciumstandardlösung.* 1,0 g reines Siliciumdioxyd wird mit 10 g wasserfreiem Natriumcarbonat im Platintiegel geschmolzen und anschließend mit Wasser im Kunststoffbecher extrahiert. Nach vollständiger Lösung füllt man mit Wasser auf 1 l auf und überführt in ein Kunststoffgefäß. Der genaue Gehalt der Lösung wird gewichtsanalytisch festgestellt.

[1] Analyst **84**, 380—385 (1959). Albright & Wilson (Mfg.), Ltd., Oldbury, Birmingham (England).

Damjana Vukanović

Germanium. *Zur colorimetrischen Bestimmung von Germanium* extrahieren P. Senise und L. Sant'Agostino[1] das Element aus saurer Lösung (7,5 n Salzsäure) mit *Methylisobutylketon* und setzen es in der organischen Schicht unmittelbar mit Phenylfluoron zu einem gefärbten Komplex um, dessen Lichtabsorption bei 504 nm gemessen wird. Sn^{II}, Sb^{III}, Sb^{V}, Mo^{VI}, Fe^{III} und Zr stören; sie werden vor

der Extraktion des Germaniums als Kupferronate mit Methylisobutylketon aus schwefelsaurer Lösung extrahiert. Nb^{V} und W^{VI}, die ebenfalls stören, lassen sich mit Methylisobutylketon bei Gegenwart von Rhodanid entfernen. Das Verfahren wurde zur *Bestimmung von Germanium in Kohlen* entwickelt. — *Ausführung.* Man schüttelt 1 ml der Probelösung, die 3,5 n an Schwefelsäure sein soll und 0,8—2,5 μg Ge enthalten kann, mit 0,1 ml frisch bereiteter, gesätt. wäßriger Lösung von Kupferron und 0,5 ml Methylisobutylketon und wiederholt die Extraktion 3 bis 4mal mit je 0,5 ml des Ketons. Dann schüttelt man die wäßrige Phase mit 1 ml Methylisobutylketon und 2 ml konz. Salzsäure aus, trennt nach einigen Sekunden und wiederholt das Ausschütteln mit 0,7 ml Keton. Die vereinigten organischen Anteile versetzt man mit 3 ml Reagenslösung (siehe unten), füllt im 10 ml-Meßkolben zur Marke auf und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 504 nm gegen eine ebenso behandelte Lösung der Reagentien. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve. — Bei *Gegenwart von Wolfram* gibt man nach der Kupferronextraktion 0,2 ml NH_4SCN-Lösung (6 g/10 ml) und 0,1 ml frisch bereitete, gesätt. wäßrige Lösung von Ascorbinsäure je Milliliter wäßriger Lösung hinzu und erwärmt 10 min auf 70—75° C. Nach 10 min extrahiert man 6mal mit je 0,5 ml Methylisobutylketon. — *Ist Niob anwesend*, so fügt man nach der ersten Extraktion mit Methanol noch einmal 0,2 ml Ammoniumrhodanidlösung hinzu, erhitzt wieder und extrahiert mindestens 10mal mit Methylisobutylketon. — Enthält die Probelösung weniger als 0,8 μg Ge/ml, so wird entsprechend mehr Lösung, Kupferron und Salzsäure verwendet. — Zur *Darstellung des Farbreagenses* löst man 0,05 g Phenylfluoron bei 70° C in 200 ml Äthanol, welches 12,5 ml Schwefelsäure (1:6) enthält und verdünnt mit Äthanol auf 250 ml.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 572—581. Univ. São Paulo (Brasilien). G. Denk

Die spektrophotometrische Germaniumbestimmung mit Phenylfluoron in schwefelsaurer Lösung haben J. D. Burton und J. P. Riley[1] überarbeitet. Nach Anwendung einer Extraktionsmethode zur Abtrennung des Germaniums von den meisten Begleitelementen läßt sich das Verfahren zur *Untersuchung von Gesteinen, Erzen, Sedimenten und Seewasser* anwenden[2]. Nach Ermittlung der optimalen Arbeitsbedingungen ergibt sich folgender *Analysengang.* Die germaniumhaltige Lösung wird im 25 ml-Meßkolben mit 5 ml 14,3%iger Schwefelsäure, 1 ml 0,5%iger ÄDTA-Lösung, 6 ml Äthylalkohol, 1 ml 0,1%iger filtrierter Gummiarabicum-Lösung und 1,5 ml Phenylfluoron-Reagenslösung (siehe unten) versetzt, zur Marke aufgefüllt und nach 2 Std bei 520 nm in 10—40 mm Schichtdicke (je nach Ge-Gehalt) gegen einen Blindansatz gemessen. Die Einmeßkurve wird mit Germanium-Testlösung (5 μg Ge/ml) unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt von 0,1—0,6 μg Ge/ml das Lambert-Beersche Gesetz. Will man kleinere Germaniumgehalte bestimmen, muß man zur Probe-, Blind- und Testlösung jeweils 2,5 μg Germanium zufügen, um in den Bereich zu gelangen, wo die Einmeßkurve geradlinig wird. Durch die Zugabe der ÄDTA-Lösung wird zwar die Farbausbildung etwas verringert, aber gleichzeitig die Anwesenheit von 10 μg In, Te, Tl sowie 20 μg $As^{III,V}$, Ga, Sn maskiert. Während die Anwesenheit von 20 μg Mo, 500 bzw. 1000 μg Fe zu geringen Mehrbefunden (etwa 2%) Anlaß gibt. Werden noch zusätzlich 1 ml 1%ige Citronensäurelösung zugegeben, werden auch noch 20 μg Sb maskiert und zeigen dann keinen Einfluß. Der mittlere Fehler wird mit 0,4—1,2% angegeben. — *Phenylfluoron-Reagenslösung.* 0,05 g Reagens in 75 ml Äthylalkohol und 5 ml 14,3%iger Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen lösen, kühlen und auf 100 ml mit Äthylalkohol verdünnen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 586—591. Univ. Liverpool (England). — [2] Burton, J. D., u. J. P. Riley: Geochim. cosmochimica Acta, z. Z. im Druck. H. Pohl

Einen neuen mikroanalytischen Luminescenznachweis von Zinn beschreiben K. P. Stoljarov und N. N. Grigorjev[1]. 1 Tr. der zu untersuchenden Lösung (1 μl) wird mit einer Capillare auf Filterpapier aufgetragen (Durchmesser des Flecks 3 mm) und soviel Kaliumjodidlösung zugesetzt, daß sie den Fleck bedeckt. Nach Trocknung des Filterpapiers erscheint bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Gegenwart von Zinn eine intensive gelbe Luminescenz. Die Methode ermöglicht die qualitative Bestimmung von 0,02 μg Sn bei einer Verdünnung bis zu $1:5 \cdot 10^5$. Die Reaktion stören Hg^{+}, Tl^{+}, Ag^{+} und Cu^{+} durch Bildung analog luminescierender Verbindungen und Hg^{2+} und größere Mengen Sb^{3+}, Bi^{3+}, As^{3+}, Pb^{2+}, Fe^{3+} und Cu^{2+} durch Löschen der Luminescenz. Zn, Co, Ni, Ge, Zr, Ga, In, Ti, Cd, Mn, W, Mo und Fe^{II} stören den Nachweis nicht. Die durch Hg^{I} und Hg^{II} verursachte Störung kann durch Zugabe von KJ-Überschuß beseitigt werden. Zur Bestimmung von Zinn in Sulfiderzen und Legierungen wird die Probe mit Salzsäure oder einem Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure behandelt und die Lösung wie beschrieben untersucht.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 491—492 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Univ. Leningrad (UdSSR). Lydia Killer

Die gaschromatographische Trennung von Zinn(IV)- und Titan(IV)-chlorid beschreibt H. Freiser[1]. Beide Substanzen geben definierte, symmetrische Banden, die Retentionszeiten werden mit 8,30 und 19,25 min angegeben. Die verwendete Säule hatte eine Länge von 1,50 m und einen äußeren ⌀ von 0,6 cm. Sie war gefüllt mit 19 g einer Mischung n-Hexadecan (31 Gew.-%) auf Chromosorb (Johns-Manville). Das als Trägergas verwendete Helium hatte eine Strömungsgeschwindigkeit von 46,0 ml/min.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1440 (1959). Univ. Tuscon, Ariz. (USA). D. Jentzsch

Eine quantitative röntgenographische Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in niederen Oxydationsstufen des Titans beschreiben I. M. Kuznecov, E. S. Makarov und Z. M. Turovceva[1]. Die Titanoxyde ($TiO_{0,05}$—$TiO_{0,6}$) wurden durch Sättigung von gepulvertem Titan mit abgemessenen Mengen Sauerstoffs bei 500° bis 550° C gewonnen. Die pulverförmigen Präparate wurden in einer Presse bei 8000 kg/cm² in zylindrische Form gepreßt und 15 Std bei 1000 ± 20° C gehalten, um eine gleichmäßige Verteilung des Sauerstoffs zu erreichen. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten a und c der wieder gepulverten Präparate diente die Methode von Debye-Scherrer. Es wurden die kräftigen, gut doublettierten Linien $(2\bar{1}\bar{3}3)$ und $(30\bar{3}2)$ verwandt und bei der Berechnung die Wellenlängen $\gamma\,\mathrm{CuK}\alpha_1 = 1{,}54050$ Å und $\lambda\,\mathrm{CuK}\alpha_2 = 1{,}54434$ Å eingesetzt. Mittels der Röntgenogramme konnte für das als Ausgangsmaterial dienende Titan und die Oxyde bis $TiO_{0,48}$ (14,4% O) die hexagonale Struktur von α-Ti nachgewiesen werden. Zur Aufstellung der Eichkurve für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Oxyde wurde die Konstante c herangezogen: bei einer Genauigkeit der Gitterkonstante c von ± 0,0004 Å beträgt der mittlere Fehler der Sauerstoffbestimmung ± 0,1 Gew.-%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 463—465 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. Lydia Killer

Die Trennung von Titan und Eisen von Aluminium führt F. G. Žarovskij[1] mit N-Benzoylphenylhydroxylamin (N-BPH) durch. Das Reagens wird durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Die Fe- und Ti-Verbindungen mit N-BPH werden aus saurer Lösung mit Chloroform extrahiert, Al wird in der Lösung bestimmt. Die Methode wird zur Al-Bestimmung in Eisenerzen angewendet. — *Arbeitsweise.* Das Erz wird mit Salzsäure gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure oxydiert und vom Unlöslichen abfiltriert. Den Rückstand

schließt man mit Soda auf, zieht mit Wasser aus und vereinigt die Lösungen. Man verkocht die Stickoxyde und neutralisiert mit Ammoniak bis zur beginnenden Trübung, die man mit einigen Tropfen 1 n Schwefelsäure wieder in Lösung bringt. Man versetzt mit 5 ml 1 n Schwefelsäure und verdünnt auf 50 ml. Dann gibt man für je 10 mg Fe 5 ml 5%ige alkoholische N-BPH-Lösung dazu und extrahiert 3—4mal mit je 20 ml Chloroform, wobei man jedesmal noch 1—2 ml Reagenslösung zugibt. In der wäßrigen Lösung bestimmt man dann das Al gravimetrisch oder volumetrisch. Der Fehler beträgt etwa $\pm$ 0,6%.

[1] Ukrain. chim. Ž. **25**, 245—248 (1959) [Russisch]. Staatl. T. G. Ševčenko-Univ. Kiev. K. Hertzog

Für die Bestimmung von Ammoniumsalzen neben solchen Verbindungen, die beim Kochen mit Alkalilaugen ebenfalls Ammoniak entwickeln, verwendet G. Bourjol[1] die Reaktion mit Formaldehyd. Die nach der Gleichung $4NH_4X + 6HCHO = 6H_2O + (CH_2)_6N_4 + 4HX$ entstandene Säure wird mit Natronlauge titriert. Auf diese Weise lassen sich Ammoniumsalze in Guanidin, Cyanoguanidin, Nitroguanidin, Harnstoff, Natriumazid, Hexamethylentetramin und Semicarbazid und seinen Salzen titrieren. Hydrazin wird mit Benzaldehyd zum Hydrazon umgesetzt und dieses mit Äther extrahiert. Um neben Hydroxylammoniumsalzen, die mit Formaldehyd auch Säure abspalten [$3NH_2OH_2Cl + 3HCHO = (CH_2 = NOH)_3 + 3H_2O + HCl$], Ammoniumsalze zu bestimmen, wird zunächst die gesamte, mit Formaldehyd entstandene Säure titriert. In einem aliquoten Teil wird der Gehalt an Hydroxylamin durch Zugabe von Aceton ermittelt, welches unter Oximbildung eine äquivalente Menge Säure frei macht, die titriert werden kann. Aus der Differenz ergibt sich dann der Gehalt an Ammoniumsalzen. — *Ausführungsbeispiele. Ammoniumnitrat in Guanidinnitrat oder in den Mutterlaugen der Guanidinherstellung.* Man erhitzt 10 g der Probe oder 10 ml der Lösung mit 50 ml Wasser auf 50—60° C, filtriert nach dem Abkühlen durch ein Faltenfilter und wäscht 2mal mit 50 ml Wasser. Zur Lösung, die neutral sein muß, gibt man 30 ml 35%ige Formalinlösung und titriert nach 10 min mit 0,1 n Natronlauge die entstandene Säure. Die Formaldehydlösung muß frisch über $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ destilliert und gegen Phenolphthalein oder Thymolblau neutralisiert werden. — Ebenso werden *Ammoniumsalze in Cyanoguanidin, Nitroguanidin, Harnstoff, Natriumazid und Hexamethylentetramin* ermittelt. — Um *NH_4^+-Ionen neben Hydrazinsalzen* zu bestimmen, löst man 5 g der Probe in der Wärme in Wasser, neutralisiert, schüttelt 5 min mit 10 ml Benzaldehyd, löst das gebildete Hydrazon in etwa 100 ml Äther, dekantiert, wäscht die ätherische Lösung und neutralisiert gegen Phenolphthalein. Dann fügt man 20—25 ml neutrale Formalinlösung hinzu und titriert nach 5 min mit 0,1 n Natronlauge. Ebenso verfährt man bei Anwesenheit von Semicarbazid und seinen Salzen neben NH_4^+-Ionen, jedoch unterbleibt dann die Umsetzung mit Benzaldehyd. — Für die *Bestimmung neben Hydroxylammoniumsalzen* löst man 10 g der Probe in Wasser, verdünnt auf 500 ml, versetzt 25 ml davon mit 20 ml Formaldehydlösung, erwärmt auf 40° C und titriert nach dem Erkalten mit 0,5 n Natronlauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein, wobei Hydroxylammoniumsalze + Ammoniumsalze erfaßt werden. Zur Bestimmung der Hydroxylammoniumsalze allein versetzt man 25 ml der Probelösung mit Aceton und titriert mit 0,5 n Natronlauge gegen Bromphenolblau.

[1] Chim. analytique **41**, 281—286 (1959). Poudrerie Nat., Toulouse (Frankreich). G. Denk

Arsen. *Die Abtrennung von Arsen von anderen Kationen* führen C. C. Boyd und W. K. Easley[1] durch, indem sie As^{III} mit Catechin in Benzol extrahieren. Der Verteilungskoeffizient von As^{III} zwischen 6 m Salzsäure und einer gesätt. Lösung

von Catechin in Benzol beträgt 0,92. Es besteht somit auch die Möglichkeit, die Extraktion mit Catechin für eine quantitative Bestimmung des Arsens zu verwenden. — *Arbeitsvorschrift.* 6—8 Tr. der zu untersuchenden Lösung versetzt man in einem kleinen Becherglas mit 2 Tr. 4 m Ammoniumchloridlösung und dampft zur Trockne ein. Den Rückstand löst man in 6—8 Tr. 6 m Salzsäure (falls nötig, wird hier dekantiert) und fügt 1—2 Tr. 0,25 m Ammoniumjodidlösung zu. Auf einem Wasserbad wird die Lösung erwärmt, bis kein Jod mehr freigemacht wird. Man überführt die Lösung in ein 4 ml-Reagensglas und schüttelt sie 3 min mit dem gleichen Volumen einer gesätt. Lösung von Catechin in Benzol. Nach Zentrifugieren und Trennung der Phasen wird die Benzolphase mit einer Pipette abgezogen. Diesen benzolischen Extrakt sättigt man mit H_2S. Ein Niederschlag von grünlichgelbem As_2S_3 zeigt Arsen an. 20 μg As können noch nachgewiesen werden. Cu^{II} und Fe^{III} stören die Reduktion. Fe^{III} kann vorher mit Lauge ausgefällt werden. Bei Anwesenheit von Cu werden an Stelle von Ammoniumjodid 2—3 Tr. 0,25 m $SnCl_2$-Lösung zur Reduktion verwendet. Falls Hg zugegen ist, darf $SnCl_2$ jedoch nicht verwendet werden.

[1] J. chem. Educat. **36**, 384 (1959). East Tennessee State College, Johnson City (USA). MARGOT ZIMMERMANN

3—18 mg Antimon(V) in 25 ml Lösung lassen sich nach Zusatz einer Lösung, die 0,1 m an Titan ist und Na_2TiF_6 : NaF : H_2O_2 im Molverhältnis 1:4:1 in 2,5 n salzsaurer Lösung enthält, photometrisch bestimmen, berichten H. FUKAMAUCHI, R. ENOHARA, M. UEHARA, S. TERUI und Y. TOKIMOTO[1]. Bei dieser Reaktion bildet sich der stabilere Fluorokomplex von Antimon(V), während gleichzeitig gefärbte Peroxytitansäure gebildet wird. Da die Menge Pertitansäure der Antimonmenge entspricht, läßt sich zu dem photometrisch gefundenen Wert Antimon berechnen. Alle Gefäße und Küvetten müssen aus Kunststoff bestehen.

[1] Jap. Analyst **8**, 353—356 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College Pharm. Tokyo (Japan). KLAUS BRODERSEN

Die Methode zur Abtrennung von Niob und Tantal von Titan nach I. P. ALIMARIN und E. I. STEPANJUK[1] haben F. S. GRIMALDI und M. SCHNEPFE[2] wie folgt modifiziert: Man fällt aus 150 ml Lösung, die 35 ml konz. Salzsäure, 2 g Ammoniumchlorid, 1,5 g Kaliumpyrosulfat und 1,5 g selenige Säure enthalten, ersetzt die Waschlösung durch 2%ige Ammoniumnitratlösung und verwendet an Stelle der Weinsäure Wasserstoffperoxyd bei der Herstellung der Lösung. Wie die Verff.[2] betonen, werden ohne diese Abänderungen zu geringe Niob- und Tantalwerte gefunden. 0,2—30 mg Niob- oder Tantalpentoxyd lassen sich so von je 100 mg der Oxyde des Sc, Y, Ce, V, Mo, Fe, Al, Sn, Pb und Bi durch eine Fällung abtrennen; ebenso von 30 mg TiO_2 und 50 mg ThO_2 oder Sb_2O_3 durch allerdings 3fache Fällung. Bis 50 mg Uranoxyd können durch eine Fällung abgetrennt werden, wenn nur Uranoxyd allein zugegen ist; sonst werden auch drei Fällungen benötigt. Zirkonium und Wolfram stören. Das Verfahren bewährt sich bei der Analyse von *Tantalniob-Erz.*

[1] Zavodskaja Laborat. **22**, 1149 (1956); vgl. diese Z. **156**, 446 (1957). — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1270—1272 (1959). U. S. Geol. Survey, Washington, D.C. (USA). KLAUS BRODERSEN

Die turbidimetrische Mikrobestimmung von Molybdän mit Äthylendiamindihydrochlorid schildern G. S. DESHMUKH, S. V. TATWAWADI und M. S. VAIKUNTAM[1] in einer kurzen Mitteilung. Im p_H-Bereich 3—6 entsteht mit Ammoniummolybdat und einem Überschuß an Reagens in einer Lösung, die 80%ig an Alkohol ist, eine weiße Trübung, die der Konzentration an Mo^{VI} zwischen 5 und 100 ppm

proportional ist. Die Extinktion wird nach 10 min bei 430 nm gemessen. Anionen stören nur wenig; von den Kationen stören nur solche, die mit Molybdän Komplexe bilden oder bei diesen p_H-Werten als basische Salze ausfallen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 791—792. Univ. Banaras (Indien). G. Denk

Zum qualitativen Nachweis von Chlorid, Bromid, Jodid und Rhodanid nebeneinander geben R. Belcher und W. J. Stephen[1] folgende Methode an: Man fällt mit Silbernitratlösung, filtriert, löst die Silbersalze mit 10 Tr. konz. Ammoniaklösung, setzt 3 Tr. Ammoniumpolysulfidlösung zu und entfernt das Silbersulfid durch Zentrifugieren. In einem 5 ml-Becherglas wird die Probelösung bis zur Trübung im Sieden gehalten und nach Zusatz von 5—6 Tr. 4 n Perchlorsäure zur H_2S-Entfernung weiter gekocht. — 1 Tr. dieser Lösung wird auf Filterpapier mit 1 Tr. jodidfreier Stärkelösung vereinigt. Nach Zusatz von Natriumnitritlösung erhält man bei Anwesenheit von *Jodid* in der Probe die Blaufärbung. — Zum *Rhodanid*nachweis versetzt man die Probelösung mit 5 Tr. 1 m Bleinitratlösung, zentrifugiert das Bleijodid ab und vereinigt 1 Tr. der überstehenden Lösung mit 1 Tr. 1%iger Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung auf Filtrierpapier (Rotfärbung bei Anwesenheit von Rhodanid). — Zum *Bromid*nachweis zerstört man zunächst — wenn nötig — Jodid und Rhodanid durch Kochen mit 3—4 Tr. 20%iger Natriumnitritlösung, setzt 2—3 Tr. 4 n Perchlorsäure und eine Spatelspitze Bleidioxyd zu und bedeckt das Becherglas sofort mit einem Uhrglas, das an der Unterseite ein feuchtes Fluoresceinpapier trägt. Eine Rotfärbung des Papieres zeigt Gegenwart von Bromid in der Probe an. — Zum *Chlorid*nachweis verkocht man alles etwa vorhandene Brom, dekantiert nach 30 sec in ein Zentrifugenglas, zentrifugiert, setzt Silbernitrat zu und erhält bei Anwesenheit von Chlorid in der Probe eine Silberchloridfällung. — Cyanoferrat(II) und (III) stören das beschriebene Verfahren nicht. - Zum *Nachweis von Bromat und Jodat* löst man den Silberhalogenatniederschlag in einigen Tropfen 4 m Ammoniaklösung, erwärmt und versetzt mit 3 Tr. Ammoniumpolysulfidlösung. Zur vollständigen Reduktion der Halogenate kocht man einige Sekunden und entfernt das Silbersulfid durch Zentrifugieren. Durch weiteres Kochen vertreibt man das Ammoniak und zersetzt das Ammoniumsulfid. Den Bromid- und Jodidnachweis führt man wie oben beschrieben durch.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 547—551. Univ. Birmingham (England).
Klaus Brodersen

Eine Methode zur Bestimmung von Jodidion neben Arsenationen geben L. Szekeres und M. Rády[1] an. In der Lösung wird durch Zugabe von Kaliumbromid enthaltendem Bromwasser und Natriumhydrogencarbonat Jodid zu Jodat oxydiert; nach einigen Minuten wird der Überschuß des Oxydationsmittels mit Alkohol oder Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad zersetzt. Nach dem Erkalten gibt man Kaliumjodid und so viel Schwefelsäure zu, daß die Säurekonzentration 0,5—0,8 n beträgt und titriert das dem Jodid äquivalente Jod mit Thiosulfatlösung. In der 0,5—0,8 n schwefelsauren Lösung macht Arsenat aus Jodid praktisch kein Jod frei.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 249—250 (1959) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Agrarwiss. Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Die quantitative Bestimmung von Jod und jodhaltigen Verbindungen auf Papierchromatogrammen führen H.-J. Born und H. Stärk[1] mit Hilfe der Neutronenaktivierung des fertigen Chromatogrammes durch. Die Auswahl einer möglichst aschefreien Papiersorte ist für diese Untersuchungen sehr wichtig, weil bei der Aktivierung auch radioaktive Nuklide aus dem Salzgehalt des Papiers entstehen. So wird zwar der Gehalt eines Schl. & Sch.-Papiers Nr. 2043a an NaCl

beim Waschen mit Säure erniedrigt, beträgt dann aber immer noch 0,4 μg cm^2 an Cl und 0,1 μg cm^2 an Na. Die Verff. haben ihre Papierchromatogramme im Forschungsreaktor in München 30 min lang einem Neutronenfluß von $5 \cdot 10^{12}$ μ sec cm^2 bei 20° C ausgesetzt und 10 min nach Bestrahlungsende auf die ^{128}Jod-Aktivität hin vermessen. Wegen des Chlorgehaltes des Papieres ließen sich nur 0,5—1 μg Jod nachweisen. Durch Anwendung eines Einkanal-Impulshöhen-Analysators konnte die Jodbestimmung durch Vermessung des Photopeaks bei 0,455 MeV (16% der Zerfälle) bis auf 0,1 μg Jod verbessert werden. Eine weitere Steigerung der Nachweisempfindlichkeit für Jod bis auf 0,05 μg cm^2 gelang durch Anwendung eines Graukeilspektrometers[2].

[1] Atomkernenergie **4**, 286—289 (1959). Inst. Radiochemie u. Lab. techn. Physik. T.H. München. — [2] Fränz, K.: Fa. Telefunken, Ulm. Klaus Brodersen

Die photometrische Bestimmung kleiner Manganmengen mit 8-Mercaptochinolin (Thiooxin) beschreiben Ju. A. Bankovskij, A. F. Ievinš und E. A. Lukša[1]. Mn^{2+} gibt mit dem Reagens einen braunen amorphen Niederschlag der Zusammensetzung $Mn(C_9H_6NS)_2$, unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung der Manganverbindung in Chloroform besitzt 2 Maxima bei 250 nm und 413 nm. In CCl_4-Lösung ist das Beersche Gesetz im Konzentrationsbereich 0—4 μg Mn/1 ml CCl_4 erfüllt (Filter S-42). Alkali-, Erdalkalimetalle, Al, Cr, Zr, Th, Ti, La usw. stören auch in großen Konzentrationen die Mn-Bestimmung nicht. In Gegenwart von KCN kann die Bestimmung neben Fe^{III}, Cu^{II}, Ni^{II}, Co^{II}, Pd^{II}, Mo^{VI}, Sb^{III}, As^{V}, Ag, Au^{III}, Os^{VIII}, W^{VI}, Re^{VII} und Ir^{IV} erfolgen. — *Arbeitsweise.* Zur *Herstellung der Reagenslösung* führt man 4,28 g Thiooxinhydrochlorid durch Schütteln mit 10 ml bidest. Wasser ins Dihydrat über und extrahiert mit 100 ml CCl_4. Dann gibt man 3—4 ml 10%iger Natriumacetatlösung hinzu und schüttelt noch bis zur vollständigen Lösung der Kristalle. Die gelb gefärbte organische Phase filtriert man durch einen Wattebausch. Zur Herstellung der gleichen Lösung aus Kaliumthiooxinat löst man 5,11 g des Salzes in 10 ml bidest. Wasser und neutralisiert mit 1,5 ml Eisessig. Das ausgefallene Dihydrat extrahiert man wie oben. — *Analysengang.* 15—20 ml der schwach sauren Analysenlösung versetzt man mit 2 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung, bringt mit 5%iger Natronlauge auf p_H 7—8, gibt 5 ml 5%ige KCN-Lösung dazu und erhitzt zum Sieden. Die erkaltete Lösung füllt man mit Pufferlösung (46 g Borax und 9 g KOH im Liter) auf etwa 50 ml auf, so daß der p_H-Wert der Lösung etwa 10 beträgt. Dann versetzt man mit 1 ml der Reagenslösung in CCl_4 und schüttelt 1 min aus. Dazu gibt man dann 9 ml reinen Tetrachlorkohlenstoff und extrahiert 3 min. Die wäßrige Phase schüttelt man nochmals mit 3 ml reinem CCl_4 und vereinigt die organischen Lösungen, wobei man auf sorgfältige Trennung der Schichten achtet. Das Mangan reextrahiert man aus der organischen Schicht mit 25—30 ml mit Salzsäure angesäuertem Wasser ($p_H \approx 3$) und wäscht die wäßrige Phase noch 2 mal mit je 5 ml Tetrachlorkohlenstoff. Die wäßrige Lösung versetzt man mit 2 ml 5%iger Ascorbinsäurelösung, bringt mit 5%iger Natronlauge auf p_H 7—8, gibt 5 ml 5%ige KCN-Lösung dazu und erhitzt zum Sieden. Man puffert ab, extrahiert wieder wie oben beschrieben. Die CCl_4-Schicht filtriert man durch einen Wattebausch, photometriert die braune Lösung bei 418 mμ und vergleicht mit Standardproben.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 222—226 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. d. Lettischen SSR, Riga. N. Nieswand

Eisen. Auf Grund der Beobachtung von J. H. Wang[1], wonach Eisen(III)-triäthylentetramin die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd stark beschleunigt und den Nachweis von sehr geringen Eisenmengen ermöglicht, arbeiteten S. Görög

und M. Beck[2] eine maßanalytische *Ultramikromethode zur Bestimmung von Eisen mit 0,1 n Kaliumpermanganat-Maßlösung* aus. — *Ausführung.* Die 0,03—1,2 μg Eisen enthaltende Lösung wird mit Salpetersäure oder Natriumhydrogencarbonat auf p_H 2—2,5 eingestellt und mit separaten Proben die zum Einstellen auf p_H 10 nötige Menge Natriumhydroxyd ermittelt. Die Versuchslösung wird in rascher Folge mit 2 ml $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Triäthylentetraminlösung, der benötigten Natronlauge und 2 ml 0,5 m Wasserstoffperoxydlösung versetzt und gleichzeitig die Stoppuhr in Gang gebracht. Nach genau 3 min wird durch Zugeben von 10 ml 4 n Schwefelsäure die katalytische Reaktion unterbrochen und die Menge des unzersetzten Wasserstoffperoxyds mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung gemessen. In derselben Weise wird eine Eichkurve unter Anwendung genau bekannter Eisenmengen bereitet. Sollte die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds 75% überschreiten, ist die Lösung zu verdünnen. Mangan bildet einen sehr aktiven Komplex und stört schon in einer Konzentration von 10^{-6} Mol/l. Die gewöhnlichen Anionen stören in Konzentrationen von 10^{-2} Mol/l nicht. Salze der Alkali- und Alkalierdmetalle können in der 10^4 - 10^5fachen Menge des Eisens anwesend sein, andere Metallsalze sind in der 10^3—10^4fachen Menge ohne Einfluß. Die Abweichung vom Mittelwert von 4—5 Parallelbestimmungen ist kleiner als 3%.

[1] J. Amer. chem. Soc. **77**, 4715 (1955). — [2] Magyar Kémiai Folyóirat. **65**, 201—204 (1959) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Szeged (Ungarn). J. Plank

Zur photometrischen Eisenbestimmung läßt sich nach A. K. Majumdar und C. P. Savariar[1] *die empfindliche und selektive Reaktion von 2-Hydroxy-3-naphthoesäure mit Eisen(III)-ionen* heranziehen. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 0,025 μg Fe/cm^2 (nach Sandell). Die blaue Lösung mit dem Absorptionsmaximum bei 590 nm gehorcht im p_H-Bereich 2,9—3,1 dem Beerschen Gesetz bis 24 ppm Eisen. Der günstigste Konzentrationsbereich ist 4—20 μg Fe/ml. Es handelt sich um einen 1 : 1-Komplex mit der wahrscheinlichen Formel $[Fe(C_{11}H_7O_3)]^{2+}$. Der Molarextinktionskoeffizient beträgt 2212 und die Stabilitätskonstante ist $4{,}29 \cdot 10^{-4}$. *Ausführung.* Zu einer geeigneten Eisenmenge im 25 ml-Meßkölbchen gibt man 1 ml 0,2%ige Gelatinelösung, 3 ml 0,1%ige äthylalkoholische Reagenslösung und 2 ml Pufferlösung vom p_H-Wert 3,0 (50 ml 1 m Natriumacetatlösung + 48,5 ml 1 m Salzsäure mit Wasser auf 250 ml verdünnen). Nach dem Auffüllen wird innerhalb 1 Std, am besten sofort, gegen einen Blindansatz gemessen. Mit Eisen Komplexe bildende Ionen wie Phosphat, Fluorid, Oxalat, Phthalat, Citrat und Tartrat stören. Maximal zulässig sind 100 ppm Al, Ca und Cd; 60 ppm Mg; 50 ppm Th und Zn; 40 ppm Cu^{2+} und Mn^{2+}; 30 ppm Cr^{3+} und Hg^{2+}; 25 ppm Co; 20 ppm UO_2^{2+}; 10 ppm Ni und Ti; 5 ppm Zr. Der Gelatinezusatz verhindert das Ausfallen der überschüssigen Reagensmenge.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 47—52 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). E. Bankmann

Zur komplexometrischen Eisenbestimmung teilen A. A. Baškirceva und E. M. Jakimec[1] mit, daß die Titration zweckmäßig bei p_H 1—1,4 und 60—70° C erfolgt. Die Art des Indicators hängt von der Eisenmenge ab, für 0,1—1 mg Fe wird die Verwendung von Ammoniumrhodanid, für Eisengehalte von 1—100 mg Sulfosalicylsäure vorgeschlagen. Die Bestimmung kann in Gegenwart großer Mengen Zn, Al, Mn, Alkali- und Erdalkalimetalle, Cl^-, NO_3^- und SO_4^{2-} durchgeführt werden. Sie eignet sich auch zur Bestimmung von Fe^{3+} neben Fe^{2+}. Der Fehler beträgt etwa $\pm$ 0,2%. — *Analysengang.* Die saure Probelösung (nach Entfernung der Kieselsäure) soll nicht mehr als 100 mg Fe_2O_3 enthalten. Sie wird mit 0,5—1 ml Salpetersäure (D 1,4) oxydiert, dann erhitzt man zum Sieden und neutralisiert vorsichtig mit 1 n Natronlauge bis zur beginnenden Trübung, bei geringen Fe-Gehalten gegen Kongopapier. —

Bei Fe-Gehalten von 0,1—1 mg gibt man zur neutralisierten Lösung 5 ml 1 n Salzsäure, bringt auf ein Volumen von etwa 100 ml, erhitzt auf 60—70° C, versetzt mit 5 ml 20%iger Ammoniumrhodanidlösung und titriert mit 0,005 m ÄDTA-Lösung bis zur Rosafärbung. Während der Titration gibt man einige Kriställchen Ammoniumperoxydsulfat hinzu. — Bei Eisengehalten von über 1 mg versetzt man mit 9 ml 1 n Salzsäure, bringt auf etwa 100 ml, erhitzt auf 60—70° C und titriert nach Zugabe von 1 ml 10%iger Sulfosalicylsäurelösung mit 0,025 oder 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zur Violettfärbung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 540—542 (1959). [Russisch]. Polytechn. S. M. Kirov-Inst. Uralsk (UdSSR). H. Nieswand

Eine direkte photometrische Kobaltbestimmung mit dem neuen Reagens *Natrium-p-(mercaptacetamido)-benzolsulfonat* beschreiben H. K. L. Gupta und N. C. Sogani[1]. Im p_H-Bereich 6,5—7,5 bildet sich ein braunroter, wasserlöslicher Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 475 nm und von p_H 8,5—11 eine braune Verbindung mit dem Maximum bei 390 nm. Die Reaktion ist empfindlich und hochselektiv. Das Beersche Gesetz ist von 0,3—2,0 ppm Co in beiden Fällen erfüllt und die Färbung ist mindestens 10 Std stabil. — *Arbeitsweise.* Zur Lösung mit 15—100 μg Co gibt man in einem 50 ml-Kölbchen 2 ml 10%ige Kaliumnatriumtartratlösung, 5 ml Puffer p_H 7 (68 g Kaliumdihydrogenphosphat + 15,73 g Natriumhydroxyd in 1 l Wasser) und 5 ml frische 1%ige Reagenslösung, füllt zur Marke auf und mißt nach 30 min bei 475 nm gegen Wasser. Man kann auch das Kölbchen vor dem Auffüllen 5—7 min in kochendes Wasser tauchen, abkühlen, auffüllen und sofort messen. Die Ergebnisse sind so etwas besser. Silber gibt einen weißen Niederschlag, löslich im Reagensüberschuß; Molybdän wird anscheinend zu Molybdänblau reduziert; Palladium stört ernsthaft durch eine ziemlich intensive Gelbfärbung; mit Kupfer(II) entsteht eine Blauschwarzfärbung, die mit überschüssigem Reagens wieder verschwindet. Nickel, Eisen(II) und Eisen(III) bilden hellbraune instabile Komplexe. Die direkte Bestimmung von Co neben Ni ist nicht möglich. Man trennt das Co als Hexanitritocobaltat(III) ab, löst es in 2 n Schwefelsäure und photometriert dann mit dem neuen Reagens. Die Störung durch Eisen läßt sich umgehen, wenn man die Färbung wie beschrieben entwickelt, auf etwa 40 ml verdünnt und dann schnell den p_H-Bereich 2—4 mit 10%iger Salzsäure (1—1,5 ml) einstellt und innerhalb 15 min mißt. Beleganalysen sind nicht mitgeteilt. Die präparative Darstellung des Reagenses aus Natriumsulfanilat und Mercaptoessigsäure wird beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 918—920 (1959). Gov. College, Ajmer (Indien).
E. Bankmann

Die papierchromatographische Trennung des Kobalt(II)-chlorids von anderen Elementen in der Amminform und die von Ammin- und Äthylendiaminkomplexen des Kobalt(III) untereinander beschreiben F. H. Pollard, A. J. Banister, W. J. Geary und G. Nickless[1]. Für die Elementkombinationen *Co-Cu-Ni* und *Cd-Zn* wird als bestes Lösungsmittelsystem 55 ml Methanol + 15 ml Wasser + 30 ml konz. Ammoniak empfohlen. Die *R_f-Werte* sind für Co 0—0,3, Cu 0,35—0,50, Ni 0,55—0,70, Zn 0,34—0,53 und Cd 0,70—0,79. Der Ersatz von Methanol durch Aceton, Propanol oder Isopropanol bringt keine wesentlichen Vorteile. Allerdings ermöglicht Isopropanol-Wasser-Ammoniak (40:30:30, v/v) eine sehr saubere Trennung von Cu (0,3—0,6) und Ni (0,7—0,8). Es wird die absteigende Elutionstechnik angewandt (Vollglasapparatur[2], Whatman-Papier Nr. 1, 10×40 cm). Zum Nachweis von Co, Cu und Ni wird Rubeanwasserstoffsäure und für Cd und Zn 8-Hydroxychinolin benutzt. Zur *Trennung des Kobalt(II)-chlorids von Kobalt(III)-äthylendiaminkomplexen* wie $Co(en)_3Cl_3$, $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ und $[Co(en)_2(H_2O)_2]Cl_3$ werden die

Systeme wäßriges Aceton—konz. Salzsäure und wäßriges Methanol—konz. Salzsäure angegeben (aufsteigende Arbeitsweise). Die *R_f-Werte* sind bei $(CH_3)_2CO$-H_2O-Salzsäure (88 : 6 : 6, v/v): $CoCl_2$ 0,32, Komplexe 0,05—0,06. Für Methanol (92 : 6 : 2) gilt: $CoCl_2$ 0,70 Komplexe 0,18—0,23. Die Trennung der en-Komplexe untereinander gelingt (absteigend) mit dem quartären System Diäthyläther-Methanol-Wasser-konz. Salzsäure = 52,0 : 31,2 : 7,8 : 9,1. Die entsprechenden *R_f-Werte* betragen: $CoCl_2$ 0,16, $Co(en)_3Cl_3$ 0,16, $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 0,09 und $[Co(en)_2(H_2O)_2]Cl_3$ 0,095. Die Säurefront hat $R_f = 0{,}70$. In Ergänzung einer früheren Mitteilung[3] werden für die Auftrennung weiterer Co(III)-Komplexe mit dem Lösungsmittelgemisch Äther-Methanol-Wasser-Salzsäure (50 : 30 : 20 : 2, v/v) folgende *R_f-Werte* angegeben: $CoCl_2$ 0,43, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_2Ox]$ 0,74, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ 0,31, $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ 0,08 und 0,34, cis-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ 0,23, trans-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ 0,74, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 0,14, $Co(NH_3)_6Cl_3$ 0 und 0,15, $Na_3Co(NO_2)_6$ 0,43, $K_3Co(Ox)_3$ 0,66, cis- oder trans-$[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 0,27.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 372—379 (1959). Univ. Bristol (England). — [2] Pollard, F. H., G. Nickless u. A. J. Banister: Analyst **81**, 577 (1956); vgl. diese Z. **157**, 115 (1957). — [3] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie u. A. J. Banister: Chem. & Ind. (London) **1955**, 1598; vgl. diese Z. **151**, 284 (1956). E. Bankmann

Für den qualitativen Nachweis und die halbquantitative Bestimmung kleiner Mengen Nickel und Kobalt verwendet P. J. Antikainen[1] die Ringofenmethode von H. Weiss[2]. Wird 1 Tr. der Probelösung auf ein Whatman-Filter Nr. 4 gegeben, welches mit einer gesätt. Lösung von Dimethylglyoxim in Alkohol getränkt ist, so wird das Nickel in der Mitte des Papiers niedergeschlagen, während der Kobalt-Dimethylglyoximkomplex mit 10%iger Ammoniaklösung extrahiert werden kann, dann zur Peripherie wandert und dort einen braunen Ring bildet. Die Temperatur des Ringofens beträgt 100° C. Liegt sehr wenig Nickel vor, so wird der Nickeldimethylglyoximfleck nach Extraktion des Kobalts mit Ammoniak ausgeschnitten und auf einem anderen Papier mit einer gesätt. alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim, die mit $^1/_3$ ihres Volumens Bromwasser versetzt wurde, behandelt. Das Nickel wandert dann ebenfalls und bildet einen deutlich erkennbaren roten Ring, der auch quantitativ ausgewertet werden kann. Fe^{II} kann zu Fe^{III} oxydiert werden, jedoch stört dieses den Kobaltnachweis. Eisen kann auch als Tartrat komplex gebunden werden. Mit der Methode können 0,1 μg Ni und 0,5 μg Co erkannt werden. Für die halbquantitative Bestimmung sind Mengen zwischen 0,1 und 100 μg Ni und 0,5 und 20 μg Co am günstigsten. Die Farbintensität der Ringe wird mit Proben bekannten Gehalts verglichen. Das Verfahren eignet sich besonders zum Erkennen und zur Bestimmung kleiner Mengen Kobalt in Nickel und umgekehrt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 558—562. Univ. Helsinki (Finnland). — [2] Vgl. u. a. diese Z. **159**, 131 (1957/58); **160**, 378 (1958); **168**, 63 (1959); **170**, 441 (1959) und dort angeführte weitere Literatur. G. Denk

Eine Literaturübersicht über die polarographische Bestimmung und amperometrische Titration der Edelmetalle geben N. K. Pšenicyn, N. A. Ezerskaja und M. B. Bardin[1] (62 Zitate, darunter 14 aus der UdSSR).

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 466—471 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). H. Wunderlich

Platinmetalle. Eine kritische Bewertung von *spektrographischen, polarographischen und röntgenfluorescenzanalytischen Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle* unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur bis Juni 1958 gibt

F. E. Beamish[1]. Die Methoden werden vom Standpunkt ihrer Anwendbarkeit auf die Analyse von platinmetallhaltigen Regulussen (mit Silber, Blei, Gold), Fällungen und Platinmetallegierungen mit und ohne Verunreinigungen an unedlen Metallen her beurteilt. Eine spektrographische Methode zur direkten Bestimmung der Platinmetalle in Erzen und Konzentraten ist nicht bekannt. Zur Bestimmung von *Palladium*, *Platin* und *Rhodium* in *Erzen* und *Konzentraten* ist stets eine Anreicherung durch Schmelzextraktion mit Silber oder Blei erforderlich. Hier wie bei den *Legierungen*, *Fällungen* usw. liegt das Hauptaugenmerk auf der Homogenität von Analysenproben und Standards. Iridium, Ruthenium und Osmium konnten bisher weder direkt noch indirekt in Erzen, Konzentraten oder komplexen Legierungen erfolgreich spektrographisch quantitativ bestimmt werden. Spektralanalyse und „nasse" Methoden sind in vielen Fällen in bezug auf Genauigkeit gleichwertig. Bei einer Reihe von Spurenverunreinigungen und dem qualitativen Nachweis ist die Spektralanalyse den nassen Methoden allerdings weit überlegen. Eine direkte oder indirekte polarographische Bestimmung der Platinmetalle in Erzen, Konzentraten oder Legierungen ist nicht bekannt. Die meisten polarographischen Arbeiten befassen sich mit Palladium und Rhodium; die Störungen durch unedle Metalle, ebenso die Störungen der Platinmetalle untereinander, sind kaum untersucht. Röntgenfluorescenzanalytische Ergebnisse liegen nur spärlich vor, so daß noch keine abschließende Beurteilung der Methode möglich ist. — 68 Literaturangaben.

[1] Talanta (London) **2**, 244—265 (1959). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

E. Bankmann

Spektralphotometrische Palladiumbestimmung mit Zinn(II). Palladium(II)-salzlösungen ergeben mit überschüssigem Zinn(II)-chlorid in salz- oder perchlorsauren Lösungen grüne, mit Zinn(II)-phosphat in perchlor- oder phosphorsauren Lösungen, rote Färbungen, die von G. H. Ayres und J. H. Alsop III[1] zur spektralphotometrischen Palladiumbestimmung ausgenutzt werden. Die grüne Farbe, welche durch eine Absorptionsflanke im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums und durch eine Absorptionsbande bei 635 nm hervorgerufen wird, bildet sich mit reproduzierbarer Intensität (Extinktionsmessung bei 635 nm), wenn die gesamte Säurekonzentration 1,5—2,1 Mol/l, die Perchloratkonzentration mindestens 0,5 Mol/l, die Chloridkonzentration mindestens 0,92 Mol/l und die Zinn(II)-chloridkonzentration 0,02—0,04 Mol/l betragen. Die Extinktionswerte erreichen bei Zimmertemperatur ihre maximale Höhe nach etwa 20 min und bleiben dann etwa 30 min lang konstant. Zu hohe Gehalte an Zinn(II)-chlorid und Perchlorat verzögern die Farbentwicklung, zu geringe Gehalte an Salz- und Perchlorsäure bzw. an Zinn(II)-chlorid ergeben unbeständige bzw. zu schwache Färbungen. Das Verfahren ist zur Bestimmung von 8—32 ppm Palladium geeignet. Die Platinmetalle und Nickel stören erheblich, Eisen und Kobalt mäßig; Sulfat- und Nitrationen dürfen in größerer Menge vorhanden sein. — *Arbeitsvorschrift.* Zur Palladiumlösung gibt man in einem 25 ml-Meßkolben 10 ml einer Säuremischung, die 2,4 m an HCl und 2,3 m an $HClO_4$ ist, fügt dann 2 ml einer 0,5 m Zinn(II)-chloridlösung in 1 n Salzsäure hinzu, verdünnt zur Marke und photometriert nach 30 min bei 635 nm. — Der mit Zinn(II)-phosphat resultierenden Rotfärbung liegt ein schmales Absorptionsmaximum bei 487 nm zugrunde. Reproduzierbare Extinktionswerte erhält man nur bei chloridfreien Lösungen, die 0,00068 m an Zinn(II), mindestens 0,5 m an Perchlorsäure und höchstens 2 m an Phosphorsäure sind. Die maximalen Extinktionen werden nach 10 min erreicht und bleiben dann $1^1/_2$ Std konstant. Sie werden von Temperaturänderungen zwischen 25 und 35° C und von kleinen Schwankungen der Reagenskonzentrationen nicht merklich beeinflußt. Die Empfindlichkeit des Verfahrens ist hoch; der optimale Konzentrationsbereich liegt zwischen

0,5 und 2,5 ppm Palladium. Platin, Rhodium, Iridium, Gold, Kobalt, Eisen und Chrom stören erheblich, Kupfer, Nickel und Sulfat nur bei großem Überschuß.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1135—1138 (1959). Univ. Austin, Tex. (USA).

H. Hartkamp

Die spektralphotometrische Bestimmung von Palladium mit 2-Mercaptobenzthiazol und 2-Mercaptobenzimidazol studieren A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty[1] im Anschluß an frühere Untersuchungen mit den strukturell und funtionell ähnlichen Bismuthiolen[2]. Beide Reagentien verhalten sich praktisch gleich und geben mit Palladium in wäßrigem Medium rote Niederschläge, die sich in Gegenwart von Äthylalkohol oder Aceton mit gelber bis orange Farbe lösen. Im sichtbaren Spektralbereich ist kein scharfes Absorptionsmaximum vorhanden; man mißt deshalb die Extinktion im nahen UV im Minimum der Reagensabsorption bei 380 nm. Zur Farbentwicklung versetzt man im 25 ml-Meßkölbchen eine geeignete Palladiummenge mit höchstens 50 mg ÄDTA, gibt 2 ml Reagenslösung (0,2%ige Lösung von 2-Mercaptobenzthiazol in wäßrigem Alkali bzw. 0,2%ige wäßrige Lösung von 2-Mercaptobenzimidazol) und 2,5 ml Äthylalkohol zu und mißt gegen den Reagentienblindansatz. Im p_H-Bereich 3,0—6,5 ist das Beersche Gesetz von 0,4—6,0 μg Pd/ml erfüllt. Unterschiedliche Reagensmengen (1—10 ml) zeigen keinen Einfluß, ebenso spielen Temperaturschwankungen zwischen 20 und 30°C keine Rolle. Die Färbung bleibt 24 Std praktisch unverändert. Die Reaktionen sind sehr empfindlich (nach E. B. Sandell[3] 0,011 bzw. 0,013 μg Pd/cm^2). Der Konzentrationsbereich mit dem kleinsten Fehler nach A. Ringboom[4] ist 1,6—4,0 μg Pd/ml. *Gold, Platin, Kupfer, Silber, Quecksilber, Thallium, Chrom, Uran, Vanadat* und *Cyanid* stören. Die maximal zulässigen Mengen von 23 Kationen und 21 Anionen sind tabellarisch zusammengestellt. Eine Untersuchung nach dem Jobschen Verfahren ergibt 1 : 2-Komplexe, deren Stabilitätskonstanten in der Größenordnung 10^{-12} liegen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 379—385 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 372, 482 (1958); vgl. diese Z. **169**, 377 (1959). — [3] Colorimetric Determination of Traces of Metals, S. 50; Interscience Publishers Inc., New York, 1950. — [4] Diese Z. **115**, 332 (1938).

E. Bankmann

Zur spektralphotometrischen Bestimmung von Osmium, Platin und Ruthenium haben A. K. Majumdar und J. G. Sen Gupta[1] Untersuchungen zur Auffindung neuer Reagentien angestellt. Die Verff. haben *Anthranilsäure* (I), *m-Aminobenzoesäure* (II), *o-Aminophenol-p-sulfonsäure* (III) und *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure* (IV) verwendet. — *Osmium* bildet demnach mit II im p_H-Bereich 4,5—6 eine lösliche, rot gefärbte Komplexverbindung, deren Absorptionsmaximum bei 500 nm liegt. Das Beersche Gesetz ist für den Bereich von 3—8 mg Os/l gültig. Wahrscheinlich wird ein Teil von Os^{8+} vom Reagens reduziert. Anschließend bildet das Os^{4+} mit dem Reagensüberschuß den 1 : 1-Komplex (ähnlich wie mit I^2). — Mit den Reagentien III und IV bilden Os^{6+} und Os^{8+} im p_H-Bereich 2,5—4 für III bzw. 4,5—6 für IV gefärbte Lösungen mit Absorptionsmaxima bei 440 nm bzw. 480 nm, wobei für III und IV das Beersche Gesetz im Bereich 1—10 mg/l (Optimum 2—8 mg/l) gültig ist. Wahrscheinlich tritt auch hier Oxydation eines Teiles der Reagentien, während sich die 1 : 2-Komplexe mit Os^{4+} bilden, ein. — *Platin* bildet bei p_H 5 als H_2PtCl_6 mit I einen rotviolett gefärbten Komplex (500 nm), mit III einen stark gefärbten orangeroten Komplex (420 nm). Für I gilt das Beersche Gesetz von 4—64 mg Pt/l, für III von 8—24 mg/l. — *Ruthenium* läßt sich ebenfalls mit I (grüne Färbung) und III (rote Färbung) im p_H-Bereich 5—6 (schwefelsauer) bestimmen. Das Beersche Gesetz ist bei Bestimmung mit I im Bereich

1—20 mg/l (Optimum 4—16 mg/l) (620 nm), bei Bestimmung mit III von 8—24 mg/l (560 nm) gültig. Mit I bildet sich ein 1 : 2-Komplex, mit III ein 2 : 1-Komplex.

[1] Naturwissenschaften **46**, 374 (1959). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 1959, im Druck. KLAUS BRODERSEN

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Als Schnellmethode zur ungefähren Bestimmung der Benzoesäure in alkoholfreien Getränken empfiehlt E. ENGLISH[1] folgendes Verfahren: Die zu untersuchende Probe wird mit Wasser so weit verdünnt, daß etwa eine Konzentration von 0,4 mg-% an Benzoesäure vorliegt. Man filtriert durch ein Whatman-Filter Nr. 1, verwirft die ersten 50 ml und bestimmt dann in dem nachfolgenden Filtrat die Absorption in einer 2 cm-Küvette bei 230 nm. Als Blindprobe verwendet man eine Probe des gleichen Getränketyps, die keine Benzoesäure enthält und in der gleichen Weise verdünnt worden ist. Man mißt außerdem noch die Absorption in einer Probe des gleichen Getränketyps, die mit Sicherheit keine Benzoesäure enthält und mit einer bekannten Menge Benzoesäure versetzt ist. Den Benzoesäuregehalt der Probe erhält man aus $a \cdot x/y$, wo a die Konzentration der Benzoesäure in der Vergleichsprobe in mg-%, x die Absorption der Ausgangsprobe und y diejenige der Vergleichsprobe ist.

[1] Analyst **84**, 465—466 (1959). Counties Public Health Labs., London (England). L. ACKER

Zur Bestimmung von Kupfer in Wasser-Alkoholgemischen und in Branntweinen schlägt A. POPOFF[1] folgende *Arbeitsweise* vor: In einen 50 ml-Kolben gibt man 3 ml der zu untersuchenden, 5—60 mg Cu/l enthaltenden Wasser-Alkohollösung (40%ig), fügt 3 ml Acetatpuffer (100 ml Eisessig + 100 g Ammoniumacetat + 100 ml Wasser) zu und füllt mit Wasser bis zu etwa 49 ml auf. Danach werden 0,5 ml 0,1%ige Rubeanwasserstoffsäure-Lösung in 96%igem Äthanol zugegeben. Nach Auffüllen mit Wasser zur Marke wird gut umgeschüttelt und unter Verwendung des Rotfilters photometriert. Den Kupfergehalt in der untersuchten Probe entnimmt man der Eichkurve. Für die Kupferbestimmung in Branntweinen, Weindestillaten und anderen ähnlichen Getränken ist es zweckmäßig, Standardlösungen mit folgenden Kupfergehalten herzustellen: 1, 2, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50 und 60 mg/l, erforderlichenfalls auch mehr. Der Alkoholgehalt der untersuchten Probe und die Standardlösungen müssen annähernd übereinstimmen. Das Verfahren kann für farblose oder schwach gefärbte Wasser-Alkohol-Gemische, wie z. B. Branntweine und Weindestillate, angewendet werden, die keine großen Mengen an Extraktstoffen enthalten. Liegt der Kupfergehalt außerhalb der angegebenen Grenzen, verwende man an Stelle von 3 ml eine entsprechend geringere oder größere Menge der zu untersuchenden Probe.

[1] Nahrung **2**, 969—974 (1958). Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien). JOHANNA SEPP

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Saccharose in Mosten und Weinen geben L. TELEGDY KOVATS und R. KOLTA[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Etwa 10 ml Most oder Wein werden zusammen mit Aktivkohle (etwa 0,5 g) in ein Probierglas gebracht; 2—3 ml werden filtriert, das völlig farblose Filtrat wird mit dem gleichen Volumen 0,5 n Natronlauge vermischt und die erhaltene Lösung mit 7—10 mg festem Diazouracil geschüttelt. Nach 2—5 min wird die erhaltene Färbung geprüft,

und zwar schlägt bei Anwesenheit von Saccharose die gelbe Farbe allmählich in Grün um. Die Reaktion wird erleichtert bzw. beschleunigt durch Hinzufügen von 1 ml 6%iger Magnesiumsulfatlösung. Für die Versuche wurden benutzt: weißer Most (16% Invertzucker, 500 mg/l Gesamt-SO_2, 250 mg/l freies SO_2), gefärbter Most (18% Invertzucker, 400 mg/l Gesamt-SO_2, 230 mg/l freies SO_2), Weißwein (12% Alkohol, 120 mg/l Gesamt-SO_2, 20 mg/l freies SO_2, kein Zucker) und Rotwein (12% Alkohol, ohne Schwefelsäure und Zucker). — Den Mosten und Weinen wurde für die Versuche Zucker in den verschiedensten Mengen zugefügt.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **52**, 311—318 (1959). Univ. Budapest (Ungarn).

JOHANNA SEPP

Zur Bestimmung von Vanadium in Wein schlägt H. ESCHNAUER[1] vor, das Oxinat bei 560 nm spektralphotometrisch zu untersuchen. — *Aufschluß des Weines.* 50 ml Wein werden in einer Platinschale mit 2 Tr. Dodecylalkohol zur Vermeidung von Schaumbildung und 0,5 ml konz. Salpetersäure versetzt, unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen eingedampft und verkohlt; der Rückstand wird bei möglichst niedriger Temperatur verascht. Man läßt abkühlen, erhitzt mit 2—3 g Na_2CO_3 und etwa 1 g K_2CO_3 bis zur klaren Schmelze und noch 10 min länger. Den erkalteten Schmelzkuchen löst man unter Erwärmen in 25 ml Wasser, filtriert durch ein Weißbandfilter in einen Schütteltrichter und spült 2mal mit je 5 ml Wasser nach. Die vereinigten Lösungen neutralisiert man mit 2 n Ammoniak bis zum Umschlag gegen Methylorange (Indicatorpapier) und entfernt CO_2 durch vorsichtiges Umschwenken der Lösung. Man bringt mit 10 ml Kaliumbiphthalatpufferlösung (12,44 g in 250 ml) auf p_H 4,0 (p_H-Meter) und extrahiert Vanadium und Eisen durch 3maliges intensives Schütteln auf einer Schüttelmaschine (2,5 min) mit je 5 ml 0,5%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Chloroform. Die vereinigten Chloroformextrakte reinigt man durch Umschütteln mit 10 ml Wasser, fügt dann 50 ml ammoniakalische Pufferlösung (je 200 ml 2 n Ammoniak und 2 n Salpetersäure in 1 l, auf p_H 9,4 eingestellt) zu und schüttelt jetzt 5 min. Die Chloroformschicht enthält alles Eisen und wird abgelassen. Die wäßrige Phase, die das Vanadium quantitativ gelöst enthält, wird 2mal mit je 10 ml Chloroform gereinigt. Die Chloroformschicht muß zuletzt völlig farblos sein. Die zurückgehaltene wäßrige Lösung neutralisiert man mit 2 n Salpetersäure bis zum Umschlag von Methylorange (Indicatorpapier), bringt mit 10 ml Kaliumbiphthalatpufferlösung auf p_H 4,0, extrahiert das Vanadium durch 3maliges Schütteln mit je 5 ml 0,1%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Chloroform und schüttelt mit 5 ml reinem Chloroform nach. Die vereinigten Chloroformlösungen filtriert man zumTrocknen durch ein Schwarzbandfilter in einen 25 ml-Meßkolben, füllt bis zur Marke mit reinem trockenem Chloroform auf und mißt die Extinktion des Vanadiumoxinats in einer 5 cm-Küvette bei 560 nm gegen 0,1%ige Hydroxychinolin-Chloroformlösung. Die Absolutwerte für Vanadium entnimmt man der unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurve. Die Bestimmung kann in 2 Std ausgeführt werden. Das Verfahren ist für 1—25 μg V geeignet. Die geprüften Weine enthalten 0,06—0,26 mg V/l.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 121—126 (1959). Univ. Mainz.

JOHANNA SEPP

Fluorbestimmungen in Wein führt M. RAISCH[1] nach der Thoriumnitratmethode nach H. H. WILLARD und O. B. WINTER[2] in der Vereinfachung von H. G. REMPEL[3] durch. — *Arbeitsvorschrift.* 50 ml Wein werden alkalisch (nach Zugabe von Soda) bei 525°C verascht. Man spült die Asche mit nicht mehr als 25 ml Wasser in einen 125 ml-Destillierkolben und destilliert bei 130—140°C (Ölbad 150°C) nach Zugabe von 12 ml 65%iger Perchlorsäure mit Wasserdampf. Das Destillat von 200—250 ml wird nach Alkalisieren bei 85°C auf etwa 10 ml

eingeengt, mit Salzsäure auf p_H 5 eingestellt, mit 1 ml einer 0,05%igen Natriumalizarinsulfonatlösung versetzt und mit Wasser vom p_H 5 auf 100 ml aufgefüllt. Davon titriert man 50 ml nach Zusatz von 50 ml Alkohol (96%, p_H 5) mit 0,01 n Thoriumnitratlösung (Feinbürette). 0,1 ml sind für den Umschlag in Abzug zu bringen. Zur Einstellung der Thoriumnitratlösung wird 0,01 n Natriumfluoridlösung verwendet. Mit diesem Verfahren wurden 98% der vorgegebenen Fluoridwerte wiedergefunden.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **55**, 200—202 (1959). Chem. Untersuchungsamt, Saarbrücken (Saarland). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). — [3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **11**, 378 (1939). L. Acker

Die Methode zur Bestimmung der Ameisensäure in Wein ist von W. Diemair und C. Gundermann[1] überprüft worden. Die amtliche Bestimmungsmethode beruht auf der Reduktion von $HgCl_2$ durch Ameisensäure, die durch eine vorhergehende Wasserdampfdestillation nach H. Fincke[2] gereinigt worden ist. Unter den Bedingungen dieser Destillation entsteht aus Saccharoselösungen eine kleine Menge — im Mittel 0,06 mg — Ameisensäure, die bei der Beurteilung berücksichtigt werden muß. Bei der Vakuumdestillation (12 mm Hg, Wasserbadtemperatur nicht über 40° C) ist eine zusätzliche Bildung von Ameisensäure aus Zuckern nicht zu beobachten. Allerdings kann im Vakuum nicht mit einem vollständigen Übergang der vorhandenen Ameisensäure gerechnet werden. Im Mittel bleiben ziemlich konstant 10% der Ameisensäure im Rückstand, die der im Destillat bestimmten Menge zuzuschlagen sind. Anstelle der Bestimmung mittels $HgCl_2$, wobei leicht zu hohe Werte erhalten werden, wird die Ermittlung über die spezifischere Chromotropsäurereaktion empfohlen. Dazu wird die Ameisensäure mit Mg-Band in Salzsäure zu Formaldehyd reduziert und dieser mit Chromotropsäure umgesetzt nach einem von W. M. Grant[3] empfohlenen und von R. Fabre, R. Truhaut und A. Singermann[4] übernommenen Verfahren. Die Empfindlichkeit liegt bei 0,14 μg, die Genauigkeit bei $\pm$ 5%, bei $\pm$ 10% in trockenen Weinen.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **110**, 261—265 (1959). Univ.-Inst. Lebensmittelchem., Frankfurt/M. — [2] Z. Unters. Nahrungs- u. Genußmittel **21**, 1 (1911); **22**, 88 (1911); **23**, 255 (1912); **25**, 387 (1912); vgl. diese Z. **60**, 458 (1921). — [3] Analyt. Chemistry **20**, 267 (1948). — [4] Ann. pharmac. franç. **12**, 409 (1954); vgl. diese Z. **148**, 32 (1955/56). L. Acker

Die Trennung von Strontium-90 von Calcium in Milch nimmt N. A. Myers[1] auf folgende Weise vor: Vollmilchproben, in denen das natürliche Calcium und Strontium durch ^{45}Ca (β-Strahlen) und ^{85}Sr (γ-Strahlen) markiert worden war, wurden durch die Säule eines Kationenaustauschers (Zeokarb 225, 50—100 mesh, Natriumform) geschickt. Die dem jeweiligen Nuklid entsprechenden β- und γ-Aktivitäten wurden in bestimmten Volumina der Eluate gemessen, wodurch chemische Bestimmungsmethoden unnötig wurden. Da das Verhältnis Ca : Sr in Milch sehr hoch ist, kann die Kapazität des Austauschers gemessen werden durch die Retention des Calciums. Untersuchungen mit Milchmengen, deren Ca-Gehalt zur Sättigung nicht ausreichte, ergaben ein quantitatives Zurückhalten von Ca. Auch die Untersuchungen des *Caseins* ließen erkennen, daß ein vollständiges Aufbrechen des Calcium-Casein-Komplexes stattgefunden hatte. Untersuchungen über die Elutionscharakteristiken für das adsorbierte Ca und Sr wurden mit Äthylendiamintetraacetatlösungen als Elutionsmittel vorgenommen. Zugesetzte Mengen an ^{45}Ca und ^{85}Sr wurden zu über 90% wiedergefunden. Die Anwesenheit von Milchfett störte nicht.

[1] Nature (London) **183**, 1807—1808 (1959). Royal Cancer Hosp., London (England). L. Acker